

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-23295

(P2002-23295A)

(43)公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51)Int.Cl.

G 0 3 C 1/12
1/14
1/16
1/18

識別記号

F I

G 0 3 C 1/12
1/14
1/16
1/18

テマコード(参考)

2 H 0 2 3

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全109頁)

(21)出願番号

特願2001-118281(P2001-118281)

(22)出願日

平成13年4月17日 (2001.4.17)

(31)優先権主張番号

特願2000-124612(P2000-124612)

(32)優先日

平成12年4月25日 (2000.4.25)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(31)優先権主張番号

特願2000-132357(P2000-132357)

(32)優先日

平成12年5月1日 (2000.5.1)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人

000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者

中村 哲生
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者

日置 孝徳
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人

100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料およびメチン色素

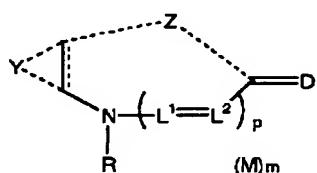
(57)【要約】

【課題】高感度で処理後の残色の少なく、連続処理後の写真性変動が小さく、または圧力耐性を悪化させないハロゲン化銀感光材料を提供する。

【解決手段】下記一般式(I)で表されるメチン色素を少なくとも1種含有するハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【化1】

環基を表し、Dはメチン色素を形成するのに必要な基を表す。L¹及びL²はメチン基を表し、pは0又は1を表す。Mは対イオンを表し、mは分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

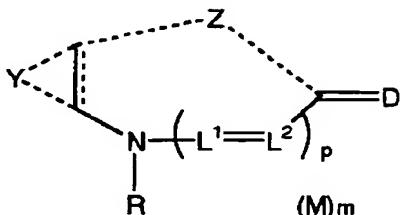
式(I)中、Yは5~6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と総合していても置換基を有していてよい。Zは5~6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、芳香族環が締環していてよい。Rは置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、複素

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるメチン色素を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【化1】



式(I)中、Yは5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、Yが縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。Zは

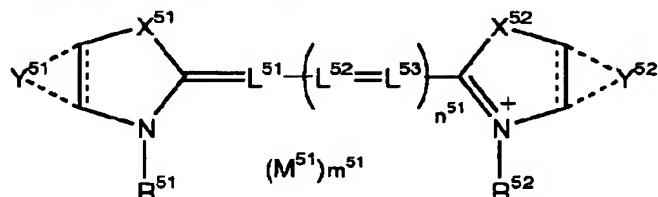
5～6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群または結合を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していてもよい。Rは置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、Dはメチン色素を形成するのに必要な基を表す。L¹およびL²は各々メチン基を表し、Pは0または1を表す。Mは対イオンを表し、mは分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項2】 請求項1に記載の一般式(I)で表されるメチン色素において、Yがフラン環またはピロール環であり、さらに該環は他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいことを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 請求項2に記載の一般式(I)で表されるメチン色素が下記一般式(XX)で表されることを特徴とする請求項2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(XX)

【化2】



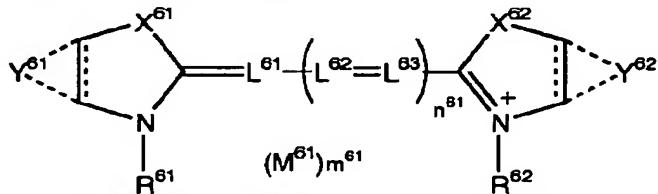
式(XX)中、Y⁵¹は他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環またはピロール環を表す。なお、Y⁵¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。X⁵¹およびX⁵²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。Y⁵²はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、Y⁵²が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であ

ってもよい。R⁵¹およびR⁵²は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。L⁵¹、L⁵²およびL⁵³は各々メチン基を表し、n⁵¹は0、1、2、3又は4を表す。M⁵¹は対イオンを表し、m⁵¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項4】 請求項1に記載の一般式(I)で表されるメチン色素が下記一般式(XXX)で表されることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(XXX)

【化3】



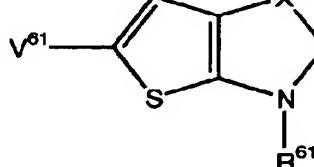
式(XXX)中、Y⁶¹は他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいが、少なくとも1つのハロゲン原子が置換したチオフェン環を表す。なお、Y⁶¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。X⁶¹およびX⁶²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。Y⁶²はベ

ンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、Y⁶²が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。R⁶¹およびR⁶²は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。L⁶¹、L⁶²およびL⁶³は各々メチン基を表し、n⁶¹は0または1を表す。M⁶¹は対イオンを表し、m⁶¹は分子中の電荷を中和させ

るために必要な0以上の数を表す。

【請求項5】 請求項4に記載の一般式(XXX)で表されるメチン色素が下記一般式(XXXI)または(XXXII)で表されることを特徴とする請求項4に記載のハロゲン

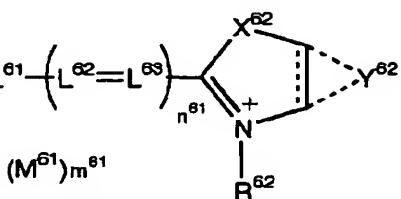
式(XXXII) 一般式(XXXII)



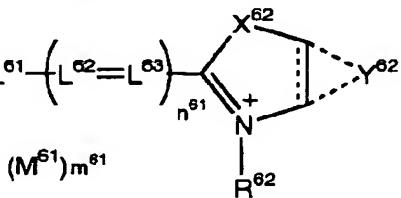
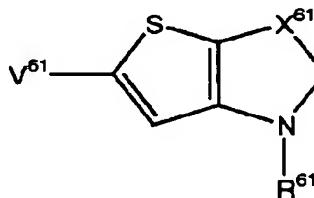
化銀写真感光材料。

一般式(XXXI)

【化4】



【化5】

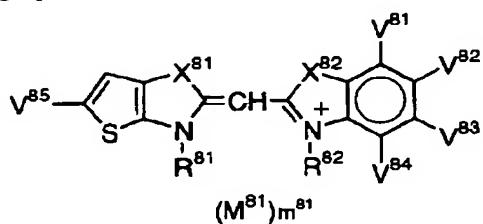


式(XXXI)および(XXXII)中、 L^{61} 、 L^{62} および L^{63} は各々メチン基を表し、 V^{61} はハロゲン原子を表す。 X^{61} 、 X^{62} 、 Y^{62} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 L^{61} 、 L^{62} 、 L^{63} 、 n^{61} 、 M^{61} および m^{61} は請求項4記載の一般式(XXX)と同義である。

【請求項6】 請求項5に記載の一般式(XXXI)または(XXXII)で表されるメチン色素が下記一般式(XXXIa)または(XXXIIa)で表されることを特徴とする請求項5に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

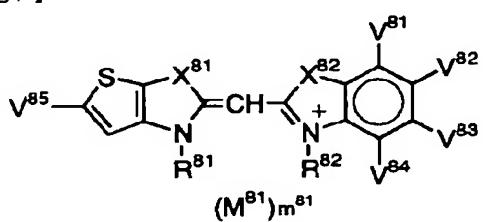
一般式(XXXIa)

【化6】



一般式(XXXIIa)

【化7】



式(XXXIa)および(XXXIIa)中、 V^{85} はハロゲン原子を表し、 X^{81} および X^{82} は各々酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{81} および R^{82} は各々酸基で置換されたアルキル基を表す。 V^{81} 、 V^{82} 、 V^{83} および V^{84} は各々水素原子または置換基を表す。 M^{81} は対イオンを表し、 m^{81} は

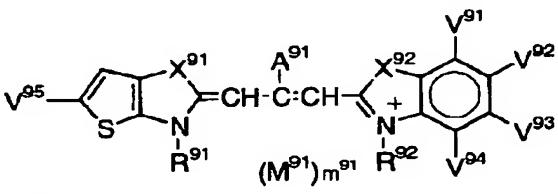
分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項7】 請求項6に記載の一般式(XXXIa)または(XXXIIa)で表されるメチン色素において、 R^{81} および R^{82} の少なくとも一方はカルボキシル基またはアルカンスルホニルカルバモイル基で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基であることを特徴とする請求項6に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項8】 請求項5に記載の一般式(XXXI)または(XXXII)で表されるメチン色素が下記一般式(XXXIb)または(XXXIIb)で表されることを特徴とする請求項5に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

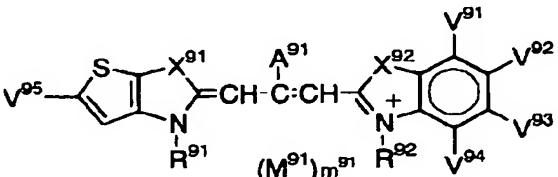
一般式(XXXIb)

【化8】



一般式(XXXIIb)

【化9】



式(XXXIb)および(XXXIIb)中、 V^{95} はハロゲン原子を表し、 X^{91} および X^{92} は各々酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{91} および R^{92} は各々置換もしくは無置換の、

アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。A⁹¹はメチル基、エチル基またはプロピル基を表し、V⁹¹、V⁹²、V⁹³およびV⁹⁴は各々水素原子または置換基を表す。M⁹¹は対イオンを表し、m⁹¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項9】 前記一般式(XXXIa)、一般式(XXXIIa)、一般式(XXXIb)または一般式(XXXIIb)で表されるメチン色素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。さらに詳しくは、高感度で処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。また、圧力耐性を悪化させないハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化、および処理後の残色低減のために、多大の努力がなされてきた。分光増感のために用いられる増感色素は、ハロゲン化銀写真感光材料の性能に大きな影響を与えることが知られている。増感色素においては、構造上の僅かな違いが、感度・かぶり・保存安定性・処理後の残存着色(残色)などの写真性能に大きな影響を与える、また増感色素を2種以上併用することによっても写真性能に大きな影響を与えるが、その効果を事前に予測するのは困難であり、従来から多くの研究者は数多くの増感色素を合成し、また数多くの増感色素の併用を検討してその写真性能を調べる努力をしてきた。しかし、依然として写真性能を予想することができないのが現状である。

【0003】 以上の理由から、ハロゲン化銀粒子を高感度に、かつかぶりや残色等の悪影響を生じさせずに分光増感する技術が求められていた。また、分光増感に使用する増感色素は粒子表面に吸着することで、粒子の圧力耐性を悪化させることが知られている。増感色素としては、圧力耐性を悪化させないものが望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、高感度で処理後の残色の少ないハロゲン化銀感光材料を提供

することにある。また、圧力耐性を悪化させないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0005】

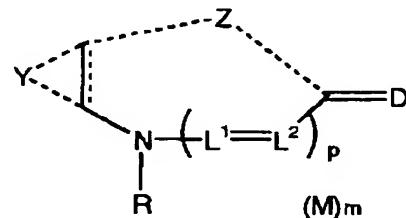
【課題を解決するための手段】 本発明の課題は鋭意研究を行なった結果、下記の手段によって達成することができた。すなわち、

【0006】 (1) 下記一般式(I)で表されるメチン色素を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【0007】

【化10】

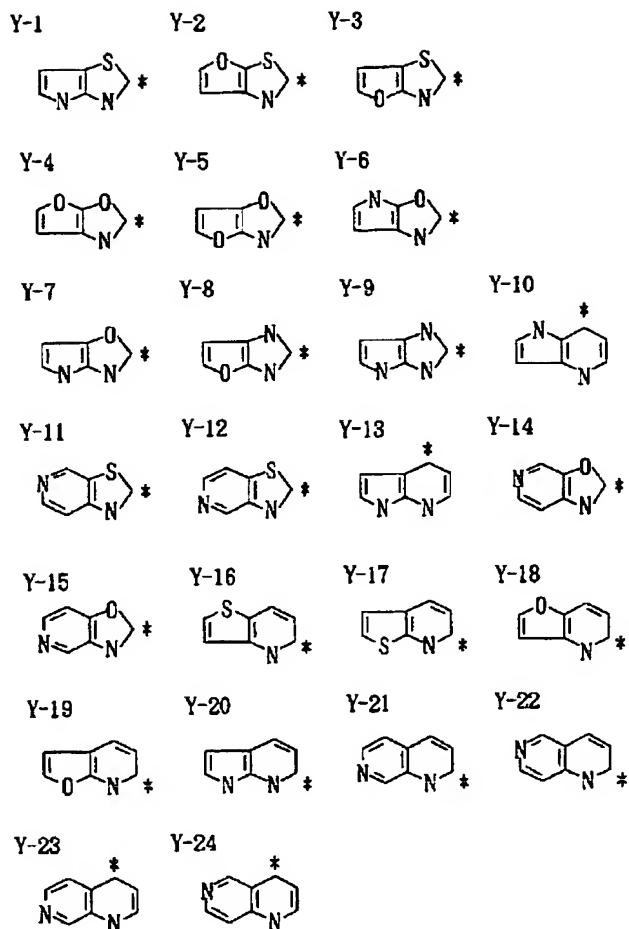


【0008】 式(I)中、Yは5~6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と総合していても置換基を有していてもよい。Zは5~6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群または結合を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と総合していてもよい。Rは置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、Dはメチン色素を形成するのに必要な基を表す。L¹およびL²は各々メチン基を表し、pは0または1を表す。Mは対イオンを表し、mは分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(2) 前記一般式(I)で表されるメチン色素において、YとZを含んだ総合環が下記のY-1~Y-24から選ばれることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。ただしY-1~Y-24はさらに他の5~6員の炭素環または複素環と総合していても置換基を有していてもよい。

【0009】

【化11】



各構造式中、*はメチン鎖と連結する位置を表す。

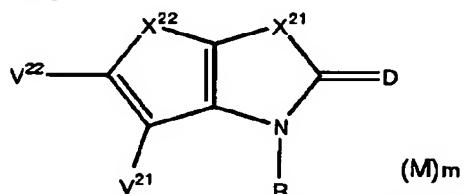
【0010】各構造式中、*はメチン鎖と連結する位置を表す。

(3) 前記一般式(I)で表されるメチン色素が下記一般式(II)で表されることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(II)

【0011】

【化12】



【0012】式(II)中、X²¹およびX²²は各々酸素原子、硫黄原子、またはセレン原子を表し、V²¹、V²²は各々水素原子または置換基を表し、互いに連結して結合環を形成してもよい。D、R、Mおよびmは一般式

(I)におけるものと同義である。

(4) 前記一般式(II)で表されるメチン色素において、V²¹とV²²が同時に水素原子であることはないことを特徴とする上記(3)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

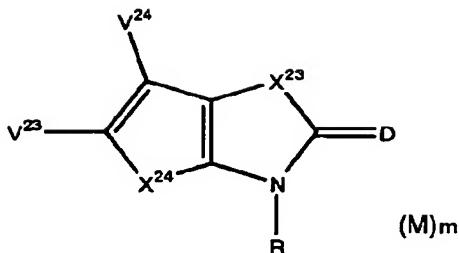
(5) 前記一般式(II)で表されるメチン色素において、X²²が硫黄原子であり、Rはカルボキシアルキル基、スルホアルキル基、及びアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基の内から選ばれ、V²¹とV²²が同時に水素原子であることはないことを特徴とする上記(4)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(6) 前記一般式(I)で表されるメチン色素が下記一般式(III)で表されることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(III)

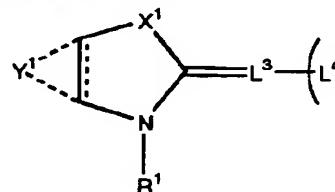
【0013】

【化13】



【0014】式(III)中、X²³およびX²⁴は各々酸素原子、硫黄原子、またはセレン原子を表し、V²³、V²⁴は各々水素原子または置換基を表し、互いに連結して縮合環を形成してもよい。D、R、Mおよびmは一般式(I)におけるものと同義である。

(7) 前記一般式(III)で表されるメチン色素において、V²³とV²⁴が同時に水素原子であることはなく、X



【0016】式(IV)中、X¹は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、>N-R³、または-L^a=L^b-を表し、Y¹は5~6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と結合していても置換基を有していてもよい。Z¹は5~6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と結合していてもよい。R¹、R²、R³は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、L^a、L^b、L³、L⁴、L⁵、L⁶、L⁷は各々メチン基を表し、n¹は0以上の整数を表し、p¹は0または1を表す。M¹は対イオンを表し、m¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(10) 前記一般式(IV)で表されるメチン色素において、複素環Y¹を構成する原子群(環上の置換基を含まない)およびX¹のうち少なくとも1つに酸素原子が含まれることを特徴とする上記(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(11) 前記一般式(IV)で表されるメチン色素が下記一般式(V)で表されることを特徴とする上記(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(V)

【0017】

【化15】

V²³が硫黄原子の場合にはV²³がフェニル基ではないかV²⁴がメチル基ではないことを特徴とする上記(6)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

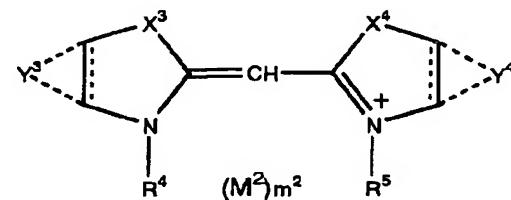
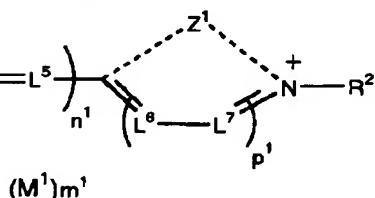
(8) 前記一般式(III)で表されるメチン色素において、X²³が硫黄原子であり、Rはカルボキシアルキル基、スルホアルキル基、及びアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基の内から選ばれ、V²³とV²⁴が同時に水素原子であることはなく、X²³が硫黄原子の場合にはV²⁴がメチル基ではないことを特徴とする上記(7)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(9) 前記一般式(I)で表されるメチン色素が下記一般式(IV)で表されることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(IV)

【0015】

【化14】



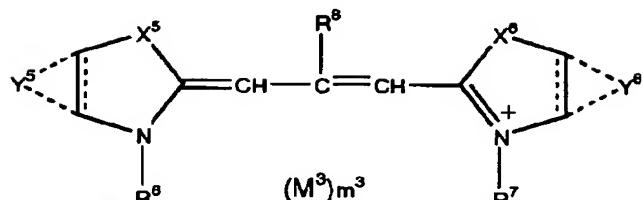
【0018】式(V)中、X³、X⁴は各々酸素原子、硫黄原子、またはセレン原子を表し、Y³はフラン環を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と結合していても置換基を有していてもよい。Y⁴はベンゼン環または5~6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と結合していても置換基を有していてもよい。R⁴、R⁵は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、M²は対イオンを表し、m²は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(12) 前記一般式(IV)で表されるメチン色素が下記一般式(VI)で表されることを特徴とする上記(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(VI)

【0019】

【化16】



【0020】式(VI)中、X⁵、X⁶は各々酸素原子、硫黄原子、またはセレン原子を表すが、少なくとも一方は酸素原子である。Y⁵は5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。Y⁶はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。R⁶、R⁷、R⁸は各々置換もしくは無

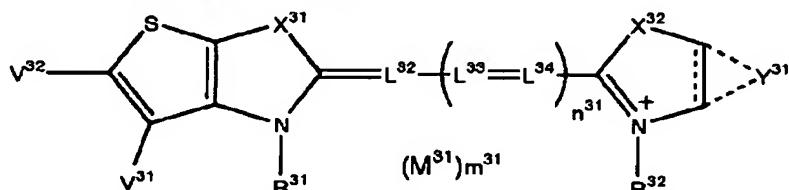
置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、M³は対イオンを表し、m³は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(13) 下記一般式(VII)で表されることを特徴とするメチン色素。

一般式(VII)

【0021】

【化17】



【0022】式(VII)中、X³¹、X³²は各々酸素原子、硫黄原子、またはセレン原子を表し、V³¹、V³²は各々水素原子または置換基を表すが、同時に水素原子であることはない。Y³¹はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。R³¹、R³²は各々カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、及びアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基の内から選ばれ、L³²、L³³、L³⁴は各々メチン基を表し、n³¹は0以上の整数を表し、M³¹は対イオンを表し、m³¹は分子中の電荷を表す。

中和させるために必要な0以上の数を表す。

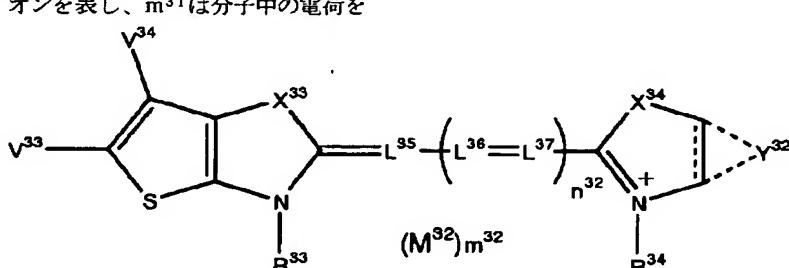
(14) 前記一般式(VII)で表されるメチン色素において、X³¹が硫黄原子であり、V³¹が水素原子であり、V³²が塩素原子または臭素原子であることを特徴とする上記(13)に記載のメチン色素。

(15) 下記一般式(VIII)で表されることを特徴とするメチン色素。

一般式(VIII)

【0023】

【化18】



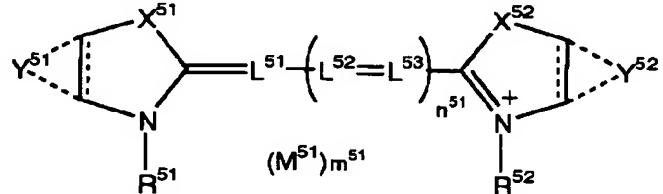
【0024】式(VIII)中、X³³、X³⁴は各々酸素原子、硫黄原子、またはセレン原子を表し、V³³、V³⁴は各々水素原子または置換基を表すが、同時に水素原子であることはない。Y³²はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。R³³、R³⁴は各々カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、及びアルカンスルホニ

ルカルバモイルアルキル基の内から選ばれ、L³⁵、L³⁶、L³⁷は各々メチン基を表し、n³²は0以上の整数を表し、M³²は対イオンを表し、m³²は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(16) 前記一般式(VIII)で表されるメチン色素において、X³³が硫黄原子であり、V³³が水素原子であり、V³⁴が塩素原子または臭素原子であることを特徴とする上記(15)に記載のメチン色素。

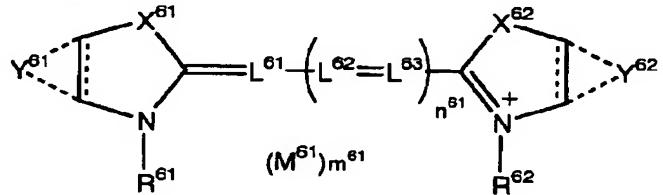
(17) 前記一般式(VII)または一般式(VIII)のメチル色素を少なくとも1種含有することを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(18) 前記一般式(I)で表されるメチル色素において、Yがフラン環またはピロール環であり、さらに該環は他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいことを特徴とする上記(1)



【0026】式(XX)中、Y⁵¹は他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環またはピロール環を表す。なお、Y⁵¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。X⁵¹およびX⁵²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。Y⁵²はベンゼン環または5~6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、Y⁵²が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。R⁵¹およびR⁵²は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。L⁵¹、L⁵²およびL⁵³は各々メチル基を表し、n⁵¹は0、1、2、3、又は4を表す。M⁵¹は対イオンを表し、m⁵¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(20) 前記一般式(I)で表されるメチル色素において



【0028】式(XXX)中、Y⁶¹は他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいが、少なくとも1つのハロゲン原子が置換したチオフェン環を表す。なお、Y⁶¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。X⁶¹およびX⁶²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。Y⁶²はベンゼン環または5~6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。なお、Y⁶²が縮環している2つの炭素原子

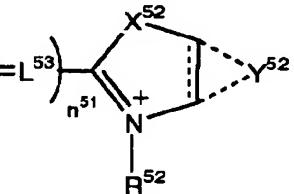
に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(19) 前記一般式(I)で表されるメチル色素が下記一般式(XX)で表されることを特徴とする上記(18)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(XX)

【0025】

【化19】



て、Yがチオフェン環であり、さらに該環は他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいが、少なくとも1つの置換基が置換していることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

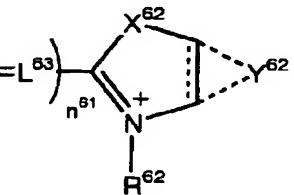
(21) 前記一般式(I)で表されるメチル色素において、Yがチオフェン環であり、さらに該環は他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいが、少なくとも1つのハロゲン原子が置換していることを特徴とする上記(20)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(22) 前記一般式(I)で表されるメチル色素が下記一般式(XXX)で表されることを特徴とする上記(21)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(XXX)

【0027】

【化20】



の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。R⁶¹およびR⁶²は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。L⁶¹、L⁶²およびL⁶³は各々メチル基を表し、n⁶¹は0または1を表す。M⁶¹は対イオンを表し、m⁶¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(23) 前記一般式(XXX)で表されるメチル色素において、n⁶¹は1であることを特徴とする上記(22)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(24) 前記一般式(XXX)で表されるメチル色素において、R⁶¹およびR⁶²の少なくとも一方が酸基が置換し

たアルキル基であることを特徴とする上記(22)のいすれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(25) 前記一般式(XXX)で表されるメチン色素において、R⁶¹およびR⁶²の両方とも酸基が置換したアルキル基であることを特徴とする上記(24)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(26) 前記一般式(XXX)で表されるメチン色素において、R⁶¹およびR⁶²の少なくとも一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基であることを特徴とする上記(25)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(27) 前記一般式(XXX)で表されるメチン色素において、R⁶¹およびR⁶²の少なくとも一方はカルボキシル基、-CONHSO₂-基、-SO₂NHCO-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基が置換したアルキル基であることを特徴とする上記(26)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(28) 前記一般式(XXX)で表されるメチン色素において、R⁶¹およびR⁶²の一方はスルホ基以外の酸基で置

換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基であることを特徴とする上記(25)または(26)のいすれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

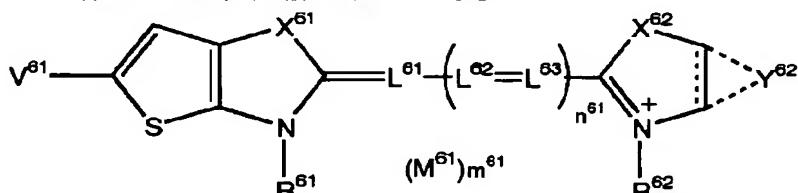
(29) 前記一般式(XXX)で表されるメチン色素において、R⁶¹およびR⁶²の一方はカルボキシル基、-CO-NHSO₂-基、-SO₂NHCO-基、-CONHCO-基、-SO₂NHSO₂-基が置換したアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基であることを特徴とする上記(28)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(30) 前記(22)に記載の一般式(XXX)で表されるメチン色素が下記一般式(XXXI)または(XXXII)で表されることを特徴とする上記(22)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(XXXI)

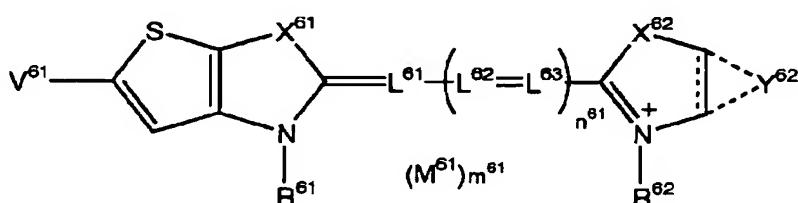
【0029】

【化21】



【0030】一般式(XXXII)

【0031】

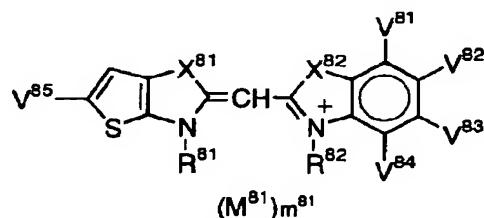


【0032】式(XXXI)および(XXXII)中、L⁶¹、L⁶²およびL⁶³は各々メチン基を表し、V⁶¹はハロゲン原子を表す。X⁶¹、X⁶²、Y⁶²、R⁶¹、R⁶²、L⁶¹、L⁶²、L⁶³、n⁶¹、M⁶¹およびm⁶¹は(22)記載の一般式(XXX)と同義である。(31)前記(30)に記載の一般式(XXXI)または(XXXII)で表されるメチン色素が下記一般式(XXXIa)または(XXXIIa)で表されることを特徴とする上記(30)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(XXXIa)

【0033】

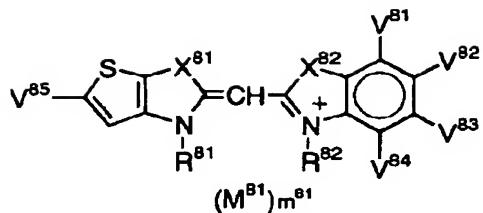
【化23】



【0034】一般式(XXXIIa)

【0035】

【化24】



【0036】式(XXXIa)および(XXXIIa)中、V⁸⁵はハロゲン原子を表し、X⁸¹およびX⁸²は各々酸素原子または硫黄原子を表す。R⁸¹およびR⁸²は各々酸基で置換されたアルキル基を表す。V⁸¹、V⁸²、V⁸³およびV⁸⁴は各々水素原子または置換基を表す。M⁸¹は対イオンを表し、m⁸¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

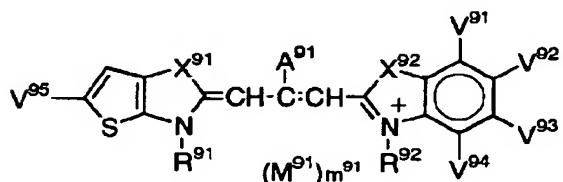
(32) 前記(31)に記載の一般式(XXXIa)または(XXXIIa)で表されるメチン色素において、R⁸¹およびR⁸²の少なくとも一方はカルボキシル基またはアルカンスルホニルカルバモイル基で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基であることを特徴とする上記(31)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(33) 前記(30)に記載の一般式(XXXI)または(XXXII)で表されるメチン色素が下記一般式(XXXIb)または(XXXIIb)で表されることを特徴とする上記(30)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(XXXIb)

【0037】

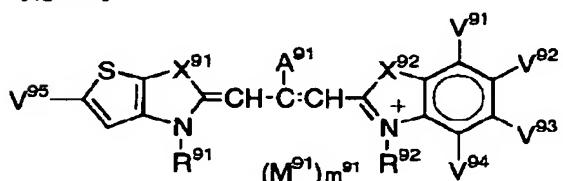
【化25】



【0038】一般式(XXXIIb)

【0039】

【化26】



【0040】式(XXXIb)および(XXXIIb)中、V⁸⁵はハロゲン原子を表し、X⁹¹およびX⁹²は各々酸素原子または硫黄原子を表す。R⁹¹およびR⁹²は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。A⁹¹はメチル基、エチル基またはプロピル基を表し、V⁹¹、V⁹²、V⁹³およびV⁹⁴は各々水素原子または置換基を表す。M⁹¹は対イオンを表し、m⁹¹は分子中

の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

(34) J会合体を形成した前記(1)～(33)のいずれかに記載の色素を含むことを特徴とする上記(1)～(33)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(35) 前記(18)～(34)のいずれかに記載のメチン色素。

【0041】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。まず本発明の一般式(I)で表されるメチン色素について詳しく説明する。

【0042】Yで形成される5員不飽和複素環としてはピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、フラン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、セレノフェン環、セレナゾール環、イソセレナゾール環、テルロフェン環、テルラゾール環、イソテルラゾール環等を、6員不飽和複素環としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピラン環、チオピラン環等を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合して、例えばインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環を形成することもできる。好ましくはピロール環、フラン環、チオフェン環、またはピリジン環であり、特にチオフェン環またはフラン環であることが好ましい。なお、Yが縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよいが、好ましくは2重結合である。

【0043】Zにより完成される5～6員の含窒素複素環は、ベンゼン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環などの炭素環や、ピラジン環、チオフェン環などの複素環が縮合していてもよい。Zは好ましくはオキサゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、2-ピリジン環、4-ピリジン環を挙げることができ。Zはより好ましくはオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環またはピリジン環であり、さらに好ましくはオキサゾール環、またはチアゾール環である。特に好ましくはチアゾール環である。

【0044】Rで表されるアルキル基は無置換でも置換されていてもよく、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基(置換基として例えば炭素数6から12のアリール基(例えばフェニル、p-クロロフェニル、p-トリル)、炭素数2から6の不飽和炭化水素基(例えばビニル)、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキ

シ基、メルカプト基、炭素数1から7のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、炭素数6から12のアリーロキシ基（例えばフェノキシ、1-ナフトキシ）、炭素数1から7のアルキルチオ基（例えばメチルチオ）、炭素数6から12のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、1-ナフチルチオ）、炭素数1から7のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル）、炭素数2から8のアルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素数7から13のアリーロキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、炭素数1から8のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ）、カルバモイル基（例えばモルホリノカルボニル）、スルファモイル基（例えばN,N-ジメチルスルファモイル）、複素環基（例えばテトラヒドロフルル）、アルカンスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルバモイル）、アシルカルバモイル基（例えばアセチルカルバモイル）、アシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル）、アルカンスルホニルスルファモイル基（例えばメタンスルホニルスルファモイル）など）が挙げられる。

【0045】Rで表されるアリール基は無置換でも置換されていてもよく、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10の無置換アリール基（例えばフェニル、1-ナフチル）、炭素数6から26、好ましくは炭素数6から21、さらに好ましくは炭素数6から16の置換アリール基（置換基としては、前記置換アルキル基の説明中で述べた各置換基（アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子（例えればフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基など）またはアルキル基（置換されてよい）が挙げられる）であり、好ましくはフェニル基である。

【0046】Rで表される複素環基は無置換でも置換されていてもよく、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から15、さらに好ましくは炭素数1から10の無置換複素環基（例えばピロール、フラン、チオフェン）、炭素数1から26、好ましくは炭素数1から21、さらに好ましくは炭素数1から16の置換アゾール基（置換基としては、前記置換アルキル基の説明中で述べた各置換基（アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子（例えればフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基など）またはアルキル基（置換されてよい）が挙げられる）であり、好ましくはフェニル基である。

チオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など）またはアルキル基（置換されてよい）が挙げられる）である。

【0047】Rは好ましくは、酸基または解離性プロトンを有する基（具体的にはカルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホウ酸基、アルカンスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルボニル）、アシルカルバモイル基（例えばアセチルカルバモイル）、アシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル）、アルカンスルホニルスルファモイル基（例えばメタンスルホニルスルファモイル）等）が置換したアルキル基である。さらに好ましくは、カルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

【0048】L¹、L²で表されるメチル基は各々置換基を有していてもよく、置換基としては前記Rで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基（アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子（例えればフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基など）またはアルキル基（置換されてよい）が挙げられる。pは0が好ましい。

【0049】Mは対イオンを表し、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在を示すために式の中に含められている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その置換基および溶液中の環境（pHなど）に依存する。典型的な陽イオンとしては水素イオン（H⁺）、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えれば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ビリジニウムイオン、エチルビリジニウムイオン、1,8-ジアザビシクロ

〔5.4.0〕-7-ウンデセニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン化物陰イオン（例えればフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えればp-トルエンスルホン酸イオン、p-ク

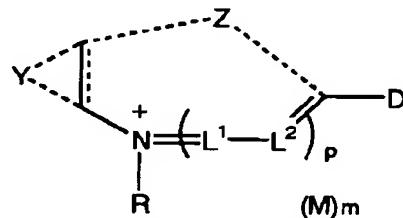
ロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアノ酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい。好ましい陽イオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、メチルピリジニウムイオンである。好ましい陰イオンは過塩素酸イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン)である。mは電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0以上4以下の数である。

【0050】Dはメチン色素を形成するのに必要な基であり、Dによりいかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、アロボーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。これらの色素の詳細については、F.M.Harmer著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons社—ニューヨーク、

ロンドン、1964年刊、D.M.Sturmer著「Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。シアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5、340、694号第21、22欄の(XI)、(XII)、(XII I)に示されているものが好ましい。ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下)とする。また、一般式(I)において、Dによりシアニン色素が形成される場合などは、下記のような共鳴式で表現することも可能である。

【0051】

【化27】

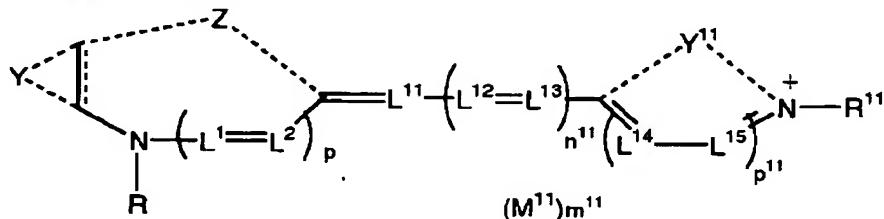


【0052】さらに好ましいのは一般式(I)で表わされるメチン色素が、下記一般式(IX)、(X)、(XI)、(XII)から選ばれたメチン色素である場合である。

一般式(IX)

【0053】

【化28】

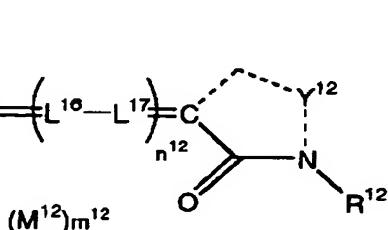


【0054】式(IX)中、Y、R、Z、L¹、L²、pは式(I)と同義であり、L¹¹、L¹²、L¹³、L¹⁴およびL¹⁵は各々メチン基を表す。p¹¹は0または1を表す。n¹¹は0、1、2、または3を表す。Y¹¹は5~6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環が縮環していてもよい。M¹¹は対イオンを表し、m¹¹は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。R¹¹は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

一般式(X)

【0055】

【化29】



【0056】式(X)中、Y、R、Z、L¹、L²、pは式(I)と同義であり、L¹⁶およびL¹⁷は各々メチン基を表す。n¹²は0、1、2、または3を表す。Y¹²は5~6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。

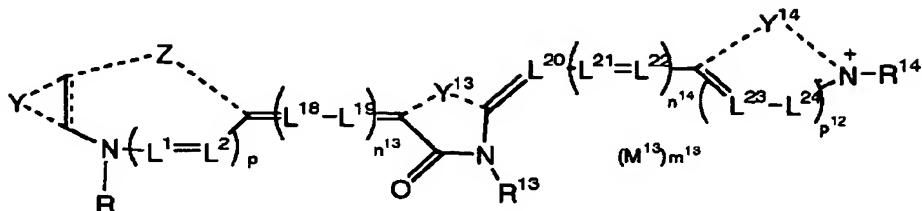
【0056】式(X)中、Y、R、Z、L¹、L²、pは式(I)と同義であり、L¹⁶およびL¹⁷は各々メチン基を表す。n¹²は0、1、2、または3を表す。Y¹²は5~6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を

表す。M¹²は対イオンを表し、m¹²は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。R¹²は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

一般式 (XI)

【0057】

【化30】



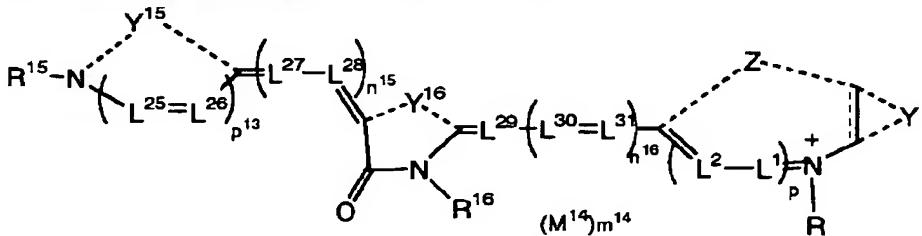
【0058】式 (XI) 中、Y、R、Z、L¹、L²、pは式 (I) と同義であり、L¹⁸、L¹⁹、L²⁰、L²¹、L²²、L²³およびL²⁴は各々メチル基を表す。p¹²は0または1を表す。n¹³およびn¹⁴は各々0、1、2、または3を表す。Y¹³およびY¹⁴は各々5～6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただしY¹⁴にはさらに他の炭素環または複素環が縮合していくても

よい。M¹³は対イオンを表し、m¹³は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。R¹³およびR¹⁴は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

一般式 (XII)

【0059】

【化31】



【0060】式 (XII) 中、Y、R、Z、L¹、L²、pは式 (I) と同義であり、L²⁵、L²⁶、L²⁷、L²⁸、L²⁹、L³⁰およびL³¹は各々メチル基を表す。p¹³は0または1を表す。n¹⁵およびn¹⁶は各々0、1、2、または3を表す。Y¹⁵およびY¹⁶は各々5～6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただしY¹⁵にはさらに他の炭素環または複素環が縮合していくてもよい。M¹⁴は対イオンを表し、m¹⁴は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。R¹⁵およびR¹⁶は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

【0061】一般式 (IX)、(X)、(XI) および (XI I) 中のY¹¹、Y¹⁴およびY¹⁵で表される5～6員の含窒素複素環は、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していくてもよい。炭素環としてはベンゼン環、ナフタレン環など、複素環としてはピラジン環、チオフェン環などが挙げられる。具体的には、後述の一般式 (I V) のZ¹の例として挙げる5～6員含窒素複素環が好ましい。

【0062】Y¹²は酸性核を形成するために必要な原子群を表すが、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核の形をとることもできる。ここでいう酸性核とは、例えばT.H.James著「The Theory of the Photographic Process」第4版、MacMillan Publishing社刊、1977

年、198頁により定義される。具体的には、米国特許第3,567,719号、同第3,575,869号、同第3,804,634号、同第3,837,862号、同第4,002,480号、同第4,925,777号、特開平3-167546号などに記載されているものが挙げられる。酸性核が、炭素、窒素、およびカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、およびテルル）原子からなる5～6員の含窒素複素環を形成するとき好ましく、次の核が挙げられる。

【0063】2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリジン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン、イソオキサゾリジン-5-オン、2-チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオ、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1,1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、3,4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1,3-ジ

オキサン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1, 2-a]ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ[1, 5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール、ピラゾロピリドン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-2, 4-ジオン、3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1, 1-ジオキシド、3-ジシアノメチレン-2, 3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1, 1-ジオキシドの核。

【0064】Y¹²として好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オノン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2, 4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オノン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オノン、ローダニンである。

【0065】Y¹³およびY¹⁶によって形成される5~6員の含窒素複素環は、Y¹²によって表される複素環からオキソ基、またはチオキソ基を除いたものである。好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オノン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2, 4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、またはチオキソ基を除いたものであり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オノン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、またはチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オノン、ローダニンからオキソ基、またチオキソ基を除いたものである。

【0066】R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、一般式(I)のメチン色素におけるRの例として挙げた基が好ましい。

【0067】L¹¹、L¹²、L¹³、L¹⁴、L¹⁵、L¹⁶、L¹⁷、L¹⁸、L¹⁹、L²⁰、L²¹、L²²、L²³、L²⁴、L²⁵、L²⁶、L²⁷、L²⁸、L²⁹、L³⁰およびL³¹は各々独立にメチン基を表す。L¹¹~L³¹で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては前記一般式(I)のメチン色素におけるRで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基(アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基など)またはアルキル基(置換されてよい)が挙げられる。またV²¹とV²²が互いに連結してさらに結合環を形成してもよく、結合環としてはベンゼン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環やチオフェン環が挙げられる。

アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など)またはアルキル基(置換されてよい)が挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、あるいはY¹¹、Y¹²、Y¹³、Y¹⁴、Y¹⁵、Y¹⁶と共に環を形成することもできる。

【0068】n¹¹、n¹²、n¹³およびn¹⁵として好ましくは0、1、2であり、さらに好ましくは0、1であり、特に好ましくは1である。n¹⁴およびn¹⁶として好ましくは0、1であり、さらに好ましくは0である。n¹¹、n¹²、n¹³、n¹⁴、n¹⁵およびn¹⁶が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0069】p¹¹、p¹²およびp¹³は各々独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0070】M¹¹、M¹²、M¹³、M¹⁴およびm¹¹、m¹²、m¹³、m¹⁴は、各々一般式(I)のメチン色素におけるM、mと同義であり、同様のものが好ましい。

【0071】一般式(I)のメチン色素の一つの形として、YとZを含んだ結合環が前記のY-1~Y-24から選ばれることが好ましい。ただしY-1~Y-24はさらに他の5~6員の炭素環または複素環と結合していくも置換基を有していてもよい。これらのうち特に好ましいのはY-1~Y-7である。

【0072】一般式(I)のメチン色素の一つの形として、一般式(II)または一般式(III)で表されることがより好ましく、一般式(II)のメチン色素が特に好ましい。

【0073】一般式(II)中、X²¹、X²²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表すが、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、X²¹、X²²とも硫黄原子であることが特に好ましい。

【0074】V²¹、V²²で表される置換基としては前記Rで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基(アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基など)またはアルキル基(置換されてよい)が挙げられる。またV²¹とV²²が互いに連結してさらに結合環を形成してもよく、結合環としてはベンゼン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環やチオフェン環が挙げられる。

が、さらなる縮合環は存在しないことが好ましい。

【0075】置換基V²¹およびV²²としては水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基などが好ましいが、同時に水素原子ではないことが好ましい。V²¹は水素原子であることがより好ましい。V²²は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であることがより好ましく、塩素原子または臭素原子であることが特に好ましく、最も好ましくは臭素原子である。

【0076】Rで表される置換基としてはカルボキシアルキル基、スルホアルキル基、またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基が好ましく、中でも特にカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基が好ましい。

【0077】一般式(III)中、X²³、X²⁴は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表すが、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、X²³、X²⁴とも硫黄原子であることが特に好ましい。

【0078】V²³、V²⁴で表される置換基としては前記Rで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基（アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など）またはアルキル基（置換されてよい）が挙げられる。またV²³とV²⁴が互いに連結してさらに縮合環を形成してもよく、縮合環としてはベンゼン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環やチオフェン環が挙げられるが、さらなる縮合環は存在しないことが好ましい。

【0079】置換基V²³およびV²⁴としては水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基などが好ましいが、同時に水素原子ではないことが好ましい。またX²³が硫黄原子の場合、V²³はフェニル基ではないことが好ましく、V²⁴基はメチル基でないことが好ましい。V²⁴は水素原子であることがより好ましい。V²³は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であることがより好ましく、塩素原子または臭素原子であることが特に好ましく、最も好ましくは臭素原子である。

【0080】Rで表される置換基としてはカルボキシアルキル基、スルホアルキル基、またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基が好ましく、中でも特にカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基が好ましい。

ピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基が好ましい。

【0081】一般式(II)のメチン色素は一般式(VII)で表されることが特に好ましく、一般式(III)のメチン色素は一般式(VIII)で表されることが特に好ましい。これらの内、一般式(VII)で表されるメチン色素が最も好ましい。

【0082】一般式(VII)において、X³¹、X³²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表すが、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、X³¹は特に硫黄原子であることが好ましい。

【0083】V³¹、V³²は各々水素原子または置換基を表し、V³¹とV³²が同時に水素原子であることはない。V³¹、V³²で表される置換基としては前記Rで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基（アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など）またはアルキル基（置換されてよい）が挙げられる。

【0084】置換基V³¹およびV³²としては各々水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基などが好ましい。V³¹は水素原子であることがより好ましい。V³²は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であることがより好ましく、特に塩素原子または臭素原子が好ましく、最も好ましくは臭素原子である。

【0085】Y³¹はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表すが、Y³¹で形成される5～6員不飽和複素環としては前記一般式(I)のメチン色素におけるYで説明した各複素環を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合環を形成することができるが、第3の縮合環は存在しないことが好ましい。Y³¹は好ましくはベンゼン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、又はピリジン環であり、特にベンゼン環、フラン環またはチオフェン環であることが好ましい。

【0086】R³¹、R³²は各々カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、及びアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基の内から選ばれ、中でも特にカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基が好ましい。

【0087】 n^{31} は好ましくは0または1である。
 L^{32} 、 L^{33} 、 L^{34} で表されるメチン基は各々無置換または置換されてもよく、置換基としては前記一般式(I)のメチン色素におけるRで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基(アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など)またはアルキル基(置換されてよい)が挙げられる。 L^{32} は無置換が好ましく、 n^{31} が1の場合は L^{34} は無置換が好ましく、 L^{33} の置換基は無置換アルキル基、特にメチル基、エチル基が好ましい。

【0088】 M^{31} としては前記一般式(I)のメチン色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができ、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ビリジニウム、N-エチルビリジニウムであり、好ましい陰イオンはプロミド、ヨージド、p-トルエンスルホナート、過塩素酸イオンである。 m^{31} は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1、2または3である。

【0089】一般式(VII)のメチン色素が青感性色素として用いられる場合に好ましい組み合わせは、 X^{31} が硫黄原子であり、 X^{32} が酸素原子または硫黄原子であり、 Y^{31} がベンゼン環であり、 V^{32} が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であり、 V^{31} が水素原子であり、 R^{31} 、 R^{32} が各々カルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、 n^{31} が0であり、 L^{32} が無置換メチン基であり、 M^{31} が無機または有機の陽イオンであり、 m^{31} が0または1である。 V^{32} が塩素原子または臭素原子であり、 R^{31} 、 R^{32} の内の片方が3-スルホプロピル基または4-スルホブチル基、もう片方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である組み合わせが特に好ましい。

【0090】一般式(VII)のメチン色素が緑～赤感性色素として用いられる場合に好ましい組み合わせは、 X^{31} が硫黄原子であり、 X^{32} が酸素原子または硫黄原子であり、 Y^{31} がベンゼン環であり、 V^{32} が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であり、 V^{31} が水素原子であり、 R^{31} 、 R^{32} がカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である組み合わせが特に好ましい。

バモイルメチル基であり、 n^{31} が1であり、 L^{32} および L^{34} がともに無置換メチン基であり、 L^{33} がメチル基またはエチル基で置換されたメチン基であり、 M^{31} が無機または有機の陽イオンであり、 m^{31} が0または1である。 V^{32} が塩素原子または臭素原子であり、 R^{31} 、 R^{32} の内の片方が3-スルホプロピル基または4-スルホブチル基、もう片方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である組み合わせが特に好ましい。

【0091】一般式(VIII)において、 X^{33} 、 X^{34} は各々酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子を表すが、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、 X^{33} は特に硫黄原子であることが好ましい。

【0092】 V^{33} 、 V^{34} は各々水素原子または置換基を表し、 V^{33} と V^{34} が同時に水素原子であることはない。 V^{33} 、 V^{34} で表される置換基としては前記Rで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基(アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など)またはアルキル基(置換されてよい)が挙げられる。

【0093】置換基 V^{33} および V^{34} としては各々水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、シアノ基、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基などが好ましい。 V^{34} は水素原子であることがより好ましい。 V^{33} は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であることがより好ましく、特に塩素原子または臭素原子が好ましく、最も好ましくは臭素原子である。

【0094】 Y^{32} はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表すが、 Y^{32} で形成される5～6員不飽和複素環としては前記一般式(I)のメチン色素におけるYで説明した各複素環を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合環を形成することもできるが、第3の縮合環は存在しないことが好ましい。 Y^{32} は好ましくはベンゼン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、又はビリジン環であり、特にベンゼン環、フラン環またはチオフェン環であることが好ましい。

【0095】 R^{33} 、 R^{34} は各々カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、及びアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基の内から選ばれ、中でも特にカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタ

ンスルホニルカルバモイルメチル基が好ましい。

【0096】 n^{32} は好ましくは0または1である。

L^{35} 、 L^{36} 、 L^{37} で表されるメチル基は各々無置換または置換されてもよく、置換基としては前記一般式(I)のメチル色素におけるRで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基(アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など)またはアルキル基(置換されてよい)が挙げられる。 L^{35} は無置換が好ましく、 n^{32} が1の場合は L^{37} は無置換が好ましく、 L^{36} の置換基は無置換アルキル基、特にメチル基、エチル基が好ましい。

【0097】 M^{32} としては前記一般式(I)のメチル色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができ、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ビリジニウム、N-エチルビリジニウムであり、好ましい陰イオンはプロミド、ヨージド、p-トルエンスルホナート、過塩素酸イオンである。 m^{32} は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1、2または3であり、さらに好ましくは0または1である。

【0098】一般式(VIII)のメチル色素が青感性色素として用いられる場合に好ましい組み合わせは、 X^{33} が硫黄原子であり、 X^{34} が酸素原子または硫黄原子であり、 Y^{32} がベンゼン環であり、 V^{33} が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であり、 V^{34} が水素原子であり、 R^{33} 、 R^{34} がカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロビル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、 n^{32} が0であり、 L^{35} が無置換メチル基であり、 M^{32} が無機または有機の陽イオンであり、 m^{32} が0または1である。 V^{33} が塩素原子または臭素原子であり、 R^{33} 、 R^{34} の内の片方が3-スルホプロビル基または4-スルホブチル基、もう片方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である組み合わせが特に好ましい。

【0099】一般式(VIII)のメチル色素が緑～赤感性色素として用いられる場合に好ましい組み合わせは、 X^{33} が硫黄原子であり、 X^{34} が酸素原子または硫黄原子であり、 Y^{32} がベンゼン環であり、 V^{33} が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはシアノ基であり、 V^{34} が水素原子であり、 R^{33} 、 R^{34} が各々カルボキシメチル基、2-

スルホエチル基、3-スルホプロビル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、 n^{32} が1であり、 L^{35} および L^{37} が無置換メチル基であり、 L^{36} がメチル基またはエチル基で置換されたメチル基であり、 M^{32} が無機または有機の陽イオンであり、 m^{32} が0または1である。 V^{33} が塩素原子または臭素原子であり、 R^{33} 、 R^{34} の内の片方が3-スルホプロビル基または4-スルホブチル基、もう片方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である組み合わせが特に好ましい。

【0100】一般式(I)のメチル色素はさらに一般式(IV)で表されることも好ましい。

【0101】一般式(IV)において、 X^1 は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、 $>N-R^3$ 、または $-L^a=L^b-$ を表すが、酸素原子、硫黄原子、またはセレン原子であることが好ましく、特に酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。

【0102】 Y^1 で形成される5～6員不飽和複素環としては前記一般式(I)のメチル色素におけるYで説明した各複素環を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と総合環を形成することもできるが、第3の総合環は存在しないことが好ましい。好ましくはピロール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環であり、特にピロール環、フラン環またはチオフェン環であることが好ましい。さらに Y^1 で形成される複素環においては、少なくとも1つのヘテロ原子が総合環炭素原子を挟んで X^1 と隣接する位置にあることが特に好ましい。

【0103】 Z^1 で形成される5～6員含窒素複素環は、ベンゼン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環などの炭素環や、ピラジン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環などの複素環が総合していくてもよい。 Z^1 は好ましくは、チアゾリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾリン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、3,3-ジアルキルインドレン環(例えば3,3-ジメチルインドレン)、イミダゾリン環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、2-ピリジン環、4-ピリジン環、2-キノリン環、4-キノリン環、1-イソキノリン環、3-イソキノリン環、イミダゾ[4,5-b]キノキザリン環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、テトラゾール環、ピリミジン環を挙げることができる。より好ましくはベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環およびキノリン環であり、さらに好ましくはベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環である。特に好ましくはベンゾチアゾール環である。これらに前述のRで表される置換アルキル基の説明中で述べた核置換基が置換していくてもよい。

【0104】 R^1 、 R^2 、 R^3 で表されるアルキル基、アリール基、複素環基としては前記一般式(I)のメチン色素におけるRで説明した各基を挙げることができ、 R^1 、 R^2 は各々好ましくは、酸基または解離性プロトンを有する基(具体的にはカルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホウ酸基、アルカンスルホニルカルバモイル基(例えばメタンスルホニルカルボニル)、アシルカルバモイル基(例えばアセチルカルバモイル)、アシルスルファモイル基(例えばアセチルスルファモイル)、アルカンスルホニルスルファモイル基(例えばメタンスルホニルスルファモイル)等)が置換したアルキル基である。さらに好ましくは、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、または4-スルホブチル基である。 R^3 は好ましくは無置換アルキル基であり、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

【0105】 L^a 、 L^b 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 で表されるメチン基は各々無置換でもまたは置換されてもよく、置換基としては前記一般式(I)のメチン色素におけるRで表される置換アルキル基の説明中で述べた各置換基(アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルカンスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルカンスルホニルスルファモイル基など)またはアルキル基(置換されてよい)が挙げられる。 L^a 、 L^b は好ましくは、両方とも無置換メチン基である。 n^1 は0以上の整数であるが、好ましくは0~4であり、より好ましくは0、1、2であり、さらに好ましくは0または1である。 p^1 は0または1を表し、好ましくは0である。

【0106】 M^1 としては前記一般式(I)のメチン色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができ、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ビリジニウム、N-エチルビリジニウムであり、好ましい陰イオンはプロミド、ヨージド、p-トルエンスルホナート、過塩素酸イオンである。 m^1 は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1、2または3である。

【0107】一般式(IV)のメチン色素の別の形として、複素環 Y^1 を構成する原子群(環上の置換基を含まない)および X^1 のうち少なくとも1つに酸素原子が含まれていることが好ましい。この場合、 X^1 の部分がオキサゾール環を形成してもよく、あるいは Y^1 の部分がフラン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ピラ

ン環等を形成してもよい。好ましいのは X^1 の部分がオキサゾール環を形成する場合あるいは Y^1 の部分がフラン環を形成する場合である。

【0108】一般式(IV)のメチン色素は、青感性色素として用いられる場合には、さらに好ましい形の一つは一般式(V)で表される。

【0109】一般式(V)において、 X^3 、 X^4 は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表すが、酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。

【0110】 Y^4 で形成される5~6員不飽和複素環としては前記一般式(I)のメチン色素におけるYで説明した各複素環を挙げることができ、さらに他の5~6員の炭素環または複素環と縮合環を形成することもできるが、第3の縮合環は存在しないことが好ましい。好ましくはピロール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環であり、特にピロール環、フラン環またはチオフェン環であることが好ましい。さらに Y^4 で形成される複素環においては、少なくとも1つのヘテロ原子が縮合環炭素原子を挟んで X^4 と隣接する位置にあることが特に好ましい。また Y^4 はベンゼン環やナフタレン環等を形成してもよく、ベンゼン環であることが好ましい。

【0111】 R^4 、 R^5 で表されるアルキル基、アリール基、複素環基としては前記一般式(I)のメチン色素におけるRで説明した各基を挙げることができ、 R^4 、 R^5 は各々好ましくは、酸基または解離性プロトンを有する基(具体的にはカルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホウ酸基、アルカンスルホニルカルバモイル基(例えばメタンスルホニルカルボニル)、アシルカルバモイル基(例えばアセチルカルバモイル)、アシルスルファモイル基(例えばアセチルスルファモイル)、アルカンスルホニルスルファモイル基(例えばメタンスルホニルスルファモイル)等)が置換したアルキル基である。さらに好ましくは、カルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

【0112】 M^2 としては前記一般式(I)のメチン色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができ、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ビリジニウム、N-エチルビリジニウムであり、好ましい陰イオンはプロミド、ヨージド、p-トルエンスルホナート、過塩素酸イオンである。 m^2 は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1または2である。

【0113】一般式(V)において好ましい組み合わせは、 X^3 、 X^4 が各々酸素原子または硫黄原子であり、 Y^3 がフラン環、 Y^4 がフラン環、チオフェン環またはベンゼン環であり、 R^4 、 R^5 が各々スルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはメタンスルホニルカルバモイル

アルキル基であり、M²は無機または有機の陽イオンであり、m²が0または1である。さらに好ましくはX³、X⁴はいずれも硫黄原子であり、R⁴、R⁵が各々カルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

R⁴、R⁵の内の片方が3-スルホプロピル基または4-スルホブチル基、もう片方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である組み合せが特に好ましい。

【0114】一般式(IV)のメチン色素は、緑～赤感性色素として用いられる場合、さらに好ましい形の一つは一般式(VI)で表される。

【0115】X⁵、X⁶は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表すが、少なくとも一方は酸素原子であり、他方は酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。

【0116】Y⁵、Y⁶で形成される5～6員不飽和複素環としては前記一般式(I)のメチン色素におけるYで説明した各複素環を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合環を形成することもできるが、第3の縮合環は存在しないことが好ましい。好ましくはピロール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環であり、特にピロール環、フラン環またはチオフェン環であることが好ましい。さらにY⁵、Y⁶で形成される複素環においては、少なくとも1つのヘテロ原子が縮合環炭素原子を挟んでX⁵、X⁶と隣接する位置にあることが特に好ましい。またY⁶においてはベンゼン環やナフタレン環等を形成してもよく、ベンゼン環であることが好ましい。

【0117】R⁶、R⁷、R⁸で表されるアルキル基、アリール基、複素環基としては前記一般式(I)のメチン色素におけるRで説明した各基を挙げることができ、R⁶、R⁷は好ましくは、酸基または解離性プロトンを有する基(具体的にはカルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホウ酸基、アルカンスルホニルカルバモイル基(例えばメタンスルホニルカルボニル)、アシルカルバモイル基(例えばアセチルカルバモイル)、アシルスルファモイル基(例えばアセチルスルファモイル)、アルカンスルホニルスルファモイル基(例えばメタンスルホニルスルファモイル)等)が置換したアルキル基である。中でも特にカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基が好ましい。R⁸は好ましくは無置換アルキル基であり、特にメチル基、エチル基が好ましい。

【0118】M³としては前記一般式(I)のメチン色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができ、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムであり、好ましい陰イオンはプロミド、ヨージド、p-

トルエンスルホナート、過塩素酸イオンである。m³は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1または2である。

【0119】一般式(VI)において好ましい組み合わせは、X⁵、X⁶のいずれかが酸素原子、他方が硫黄原子であり、Y⁵がフラン環またはチオフェン環、Y⁶がフラン環、チオフェン環またはベンゼン環であり、R⁶、R⁷がスルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはメタンスルホニルカルバモイルアルキル基であり、R⁸がメチル基またはエチル基であり、M³は無機または有機の陽イオンであり、m³が1である。特に好ましくはY⁵がチオフェン環、Y⁶がベンゼン環であり、R⁶、R⁷がカルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。R⁶、R⁷の内の片方が3-スルホプロピル基または4-スルホブチル基、もう片方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である組み合わせが特に好ましい。

【0120】次に、本発明において最も好ましく用いられる請求項2～9について、説明する。我々は、本発明の請求項2～9の色素が、特異的に一段と優れた写真性能を示すことを見出したので、これらの好ましい色素について以下に説明を加える。まず、本発明に用いられる基などについて、詳細に説明する。

【0121】本発明において、特定の部分を「基」ととした場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の(可能な最大数までの)置換基で置換されていてもよいことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも含まれる。

【0122】このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(環状アルキル基を含む)、また、アルケニル基(環状アルケニル基を含む)、アルキニル基、も含むこととする。アリール基、複素環基(ヘテロ環基と言ってもよい)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリロオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アミノ基を含む)、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカブト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよび

アリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスフォ基（またはホスホノ基とも呼ぶ）、シリル基、ヒドログリノ基、ウレトイド基、ボロン酸基、ホスファト基、スルファト基、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

【0123】さらに詳しくは、Wは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ〔1.2.2〕ヘプタン-2-イル、ビシクロ〔2.2.2〕オクタン-3-イル）、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテニ-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ〔2.2.2〕オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）〕、アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換の

アリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、複素環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ビリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお、1-メチル-2-ビリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でもよい。）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソブロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ビバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）、アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアミノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルア

ミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ)、アンモニオ基(好ましくはアンモニオ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル、アリール、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミラアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミラアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブロキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルメトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-(*n*-オクチルオキシ)フェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルカンスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカブト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイ

ル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-*n*-オクチルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキルおよびアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルカンスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-*n*-オクチルオキシカルボニルカルボニル、2-ビリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、p-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブロキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N, N-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールおよびヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2か

ら30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）、ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）、ホスフォ基、シリル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、ターブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）、ヒドラジノ基（好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のヒドラジノ基、例えば、トリメチルヒドラジノ）、ウレイド基（好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のウレイド基、例えばN,N-ジメチルウレイド）、を表わす。

【0124】また、2つのWが共同して環（芳香族、または非芳香族の炭化水素環、または複素環。これらは、さらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、キノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。）が縮合した構造をとることもできる。

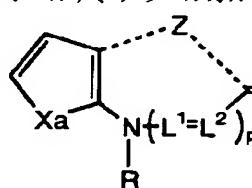
【0125】上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されてもよい。そのような置換基の例としては、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）、が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセチルアミノスルホニル）、アリールカルボニルアミノス

ルホニル基（例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基）、アルカンスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル）、アリールスルホニルアミノカルボニル基（例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル）が挙げられる。

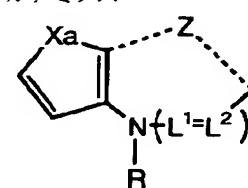
【0126】請求項1に記載の一般式(1)で表されるメチン色素において、Yはフラン環またはピロール環が好ましく、さらに該環は他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。また、請求項1に記載の一般式(1)で表されるメチン色素において、Yがチオフェン環であり、さらに該環は他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいが、少なくとも1つの置換基が置換している場合が好ましい。置換基として好ましくは、前述のWが挙げられる。好ましくはアルキル基(例えばメチル、トリフルオロメチル)、アリール基(例えばフェニル)、芳香族複素環基(例えば1-ピロリル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)であり、さらに好ましくは芳香族複素環基(例えば1-ピロリル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)であり、さらに好ましくはメトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはシアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。Dはメチン色素を形成するのに必要な基を表すが、好ましくはシアニン色素を形成する場合であり、さらに好ましくは前述の一般式(IX)で表される場合である。ここで、フラン環またはピロール環を表すYとして好ましい構造を、Zを含む環と合わせて次に示す。

【0127】

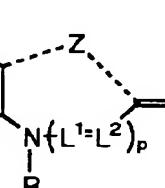
【化32】



(1a)



(1b)

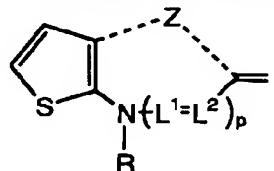


(1c)

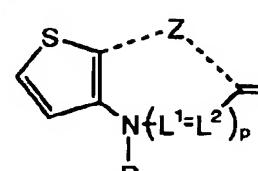
【0128】式中、 Xa は酸素原子、または窒素原子($N - R_w$)を表す。これらのフランまたはピロール環

部は、さらに置換されても環が縮環していてよい、好ましくは、一価の置換基が置換している場合である。

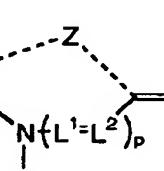
り、(1a)、(1b)の場合には、Xaの隣の炭素原子に一価の置換基が1つだけ置換している場合が好ましい。(1c)の場合には、Xaの隣の炭素原子の少なくとも一方に一価の置換基が置換している場合が好ましい。置換基としては、前述のWが挙げられるが、好ましくはアルキル基(例えばメチル)、アリール基(例えばフェニル)、芳香族複素環基(例えば1-ピロリル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。Rwは水素原子または一価の置換基(例えば前述のW)である



(2a)



(2b)



(2c)

【0131】式中、チオフェン環部はさらに置換されていてもよい。ただし、少なくとも1つの置換基で置換されている。(2a)、(2b)の場合には、S原子の隣の炭素原子に一価の置換基が1つだけ置換している場合が好ましい。(2c)の場合には、S原子の隣の炭素原子の少なくとも一方に一価の置換基が置換している場合が好ましい。置換基としては、前述のWが挙げられるが、さらに好ましくは芳香族複素環基(例えば1-ピロリル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)であり、さらに好ましくはメトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはシアノ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。(2a)、(2b)および(2c)のうち好ましくは(2a)、(2b)である。

【0132】上記で述べたように、Dにより一般式(I X)で表されるシアニン色素を形成する場合が好ましい

が、好ましくは水素原子、置換アルキル基(例えば前述のWが置換したアルキル基)、または無置換のアルキル基である。置換アルキル基の置換基として好ましくは、ヨウ素原子よりも親水性の高い置換基であり、さらに好ましくは塩素原子と同じか、さらに親水性の高い置換基であり、特に好ましくはフッ素原子と同じか、さらに親水性の高い置換基で置換されたアルキル基である。Rwとして、さらに好ましくは、水素原子、または無置換アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、またはメチル基である。(1a)、(1b)および(1c)のうち好ましくは、(1a)、(1b)である。

【0129】チオフェン環を表すYとして好ましい構造を、Zを含む環と合わせて次に示す。

【0130】

【化33】

が、このときRおよびR¹¹の少なくとも一方が酸基が置換したアルキル基である場合が好ましく、さらにRおよびR¹¹の両方とも酸基が置換したアルキル基である場合が好ましい。

【0133】ここで、酸基について説明する。酸基とは、解離性プロトンを有する基である。具体的には、例えばスルホ基、カルボキシル基、スルファト基、-CO-NHSO₂-基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、-CONHCO-基(カルボニルカルバモイル基)、-SO₂NHSO₂-基(スルフォニルスルファモイル基)、スルホンアミド基、スルファモイル基、ホスファト基、ホスホノ基、ボロン酸基、フェノール性水酸基、など、これらのpKaと周りのpHによっては、プロトンが解離する基が挙げられる。例えばpH5~11の間で90%以上解離することが可能なプロトン解離性酸性基が好ましい。

【0134】一般式(IX)で表されるシアニン色素において、酸基が置換したアルキル基として好ましいものを、式の形で表すと下記のように表現できる。

【0135】

【化34】

好ましいアルキル基= —Qa-T¹

$T^1 = -SO_3^-$
 $-COOH$
 $-CONHSO_2Ra$
 $-SO_2NHCORb$
 $-CONHCORc$
 $-SO_2NHSO_2Rd$

【0136】Qaはアルキル基を形成するのに必要な連結基（好ましくは2価の連結基）を表す。Ra、Rb、RcおよびRdは各々、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、又はアミノ基を表わす。

【0137】Qaは上記の要件を満たすものであればいかなる連結基でもよいが、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子または原子団からなる。好ましくはアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、メチルトリメチレン）、アルケニレン基（例えば、エチニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、—N(Wa)（Waは水素原子、または一価の置換基を表わす。一価の置換基としては前述のWが挙げられる。）、を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0以上10以下、好ましくは炭素数1以上8以下、さらに好ましくは炭素数1以上5以下の連結基を表す。

【0138】上記の連結基は、さらに前述のWで表わされる置換基を有しても良く、また、環（芳香族、または非芳香族の炭化水素環、または複素環）を含有してもよい。但し、これらの連結基において、ヘテロ原子を含まない場合がより好ましい。また、前述のWで表わされる置換基で置換されていない場合がより好ましい。

【0139】さらに好ましくは炭素数1以上5以下のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、メチルトリメチレン）、炭素数2以上5以下のアルケニレン基（例えば、エチニレン、プロペニレン）、炭素数2以上5以下のアルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上5以下の2価の連結基である。特に好ましくは、炭素数1以上5以下のアルキレン基（好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン）である。

【0140】T¹がスルホ基の場合は、Qaとしてさらに好ましくはエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、メチルトリメチレンであり、特に好ましくはトリメチレンである。T¹がカルボキシル基の場合は、Qaとしてさ

らに好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレンであり、特に好ましくはメチレンである。T¹が—CONHSO₂Ra、SO₂NHCORb、CONHCORc、SO₂NHSO₂Rdの場合は、Qaとしてさらに好ましくはメチレン、エチレン、トリメチレンであり、特に好ましくはメチレンである。

【0141】Ra、Rb、Rc、Rdは各々アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、またはアミノ基を表わすが、好ましく次のものが挙げられる。

【0142】例えば、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基（ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、また、ここでは好ましくは炭素数2から18、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数3から5の不飽和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基）も置換アルキル基に含まれることにする。）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10の置換または無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3、5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から6の置換されてもよいヘテロ環基（例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル）、炭素数1から10、好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-フェニルエトキシ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から12、さらに好ましくは炭素数3から10のヘテロシクリルオキシ基（複素環基で置換されたオキシ基を意味する。例えば2-チエニルオキシ、2-モルホリノオキ

シ)、アミノ基としては炭素0から20、好ましくは炭素数0から12、さらに好ましくは炭素数0から8のアミノ基(例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、ヒドロキシエチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ、環を形成したモルホリノ、ピロリジノ)が挙げられる。さらに、これらに、前述のWが置換していくてもよい。さらに好ましくは、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0143】なお、酸基において、例えばカルボキシル基、解離性の窒素原子などは、解離していない形 (COOH 、 NH) で表記しても、解離した形 (COO^- 、 N^-) で表記してもどちらでもよい。実際には、色素の置かれた pH などの環境により解離状態になったり、非解離状態になったりする。対イオンとして陽イオンが存在する場合、例えば $(\text{COO}^- \text{Na}^+)$ 、 $(\text{N}^- \text{Na}^+)$ と表記してもよい。非解離状態では (COOH) 、 (NH) と表記するが、対イオンのカチオン化合物がプロトンと考えれば、 $(\text{COO}^- \text{H}^+)$ 、 $(\text{N}^- \text{H}^+)$ と表記することも可能である。

【0144】一般式(IX)で表されるシアニン色素において、特に好ましくはRおよびR¹¹の少なくとも一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基である場合であり、最も好ましくはRおよびR¹¹の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である場合である。

【0145】このときのスルホ基以外の酸基が置換したアルキル基として好ましくは、カルボキシル基、 $-\text{CO}$ NHSO_2- 基、 $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ 基、 $-\text{CONHCO}$ $-$ 基、又は $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基が置換したアルキル基

である。

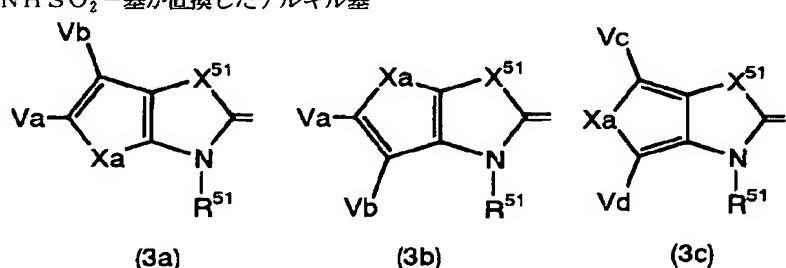
【0146】上記で、スルホ基を持つアルキル基として好ましくは、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基、又は2-スルホエチル基であり、さらには好ましくは3-スルホプロピル基である。スルホ基以外の酸基を持つアルキル基として、特に好ましくはカルボキシメチル基、又はメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

【0147】RとR¹¹の組み合わせとして好ましくは、一方がカルボキシメチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、他方が3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基、2-スルホエチル基である場合であり、さらに好ましくは一方がカルボキシメチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基であり、他方が3-スルホプロピル基である場合である。

【0148】本発明において、さらに好ましくは一般式(I)で表されるメチン色素が前述の一般式(XX)、または(XXX)で表される場合である。式(XX)中、Y⁵¹は他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環またはピロール環を表す。なお、Y⁵¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよいが好ましくは2重結合である。式(XX)のようにフラン環またはピロール環を持つ色素は特に優れた写真性能を示す。フラン環またはピロール環を表すY⁵¹として好ましい構造を、X⁵¹を含む環と合わせて次に示す。

〔0149〕

【化35】



【0150】式中、Xaは、前述の(1a)、(1b)、(1c)のXaと同義であり、酸素原子、または窒素原子(N-Rw)を表し、同様なものが好ましい。Va、Vb、VcおよびVdは各々水素原子、または一価の置換基を表し、VaとVbは共同して環を形成してもよい。好ましくは、水素原子、または一価の置換基である。(3a)、(3b)の場合には、Vaが一価の置換基、Vbが水素原子の場合が好ましい。(3c)の場合には、Vc、Vdのうち少なくとも一方に一価の置換基が置換している場合が好ましい。置換基としては、前述のWが挙げられるが、好ましくはアルキル基(例えばメチル)、アリー

ル基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシリル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。（3a）、（3b）および（3c）のうち好ましくは（3a）、（3b）である。

【0151】 X^{51} および X^{52} は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。窒素原子は好ましくは $-N(R_x)$ 、炭素原子は好ましくは $-C(R_y)(R_z)$ で表すことができ、 R_x 、 R_y および R_z は各々水素原子、または一価の置換基（例えば、前述のW）であり、好ましくはRと同様なアルキル基、アリール基、または複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基である。 X^{51} および X^{52} として、好ましくは酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子であり、さらに好ましくは酸素原子、又は硫黄原子である。

【0152】 Y^{52} はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していくても置換基を有していてもよい。なお、 Y^{52} が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよいが、好ましくは2重結合である。 Y^{52} はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表すが、 Y^{52} で形成される5～6員不飽和複素環としては前記一般式（I）のメチン色素におけるYで説明した各複素環を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合環を形成するともできるが、第3の縮合環は存在しないことが好ましい。 Y^{52} は好ましくはベンゼン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環（ピロール環、フラン環、チオフェン環として好ましくは前述の（1a）、（1b）、（1c）、（2a）、（2b）、（2c）、（3a）、（3b）、（3c）、および後述の（4a）、（4b）、（4c）が挙げられ、同様なものが好ましい）であり、特に好ましくはベンゼン環、フラン環、ピロール環であり、最も好ましくはベンゼン環である。置換基としてはいざれでもよいが、例えば前述のWが挙げられる。好ましくは、アルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。

【0153】 R^{51} および R^{52} は各々置換もしくは無置換

の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。 R^{51} および R^{52} として好ましくは、前述のRおよび R^{11} と同様に、少なくとも一方が酸基が置換したアルキル基である場合が好ましく、さらに好ましくは R^{51} および R^{52} の両方とも酸基が置換したアルキル基である場合であり、特に好ましくは酸基が置換したアルキル基である R^{51} および R^{52} のうち、少なくとも一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基である場合であり、最も好ましくは R^{51} および R^{52} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である場合である。また、これらの酸基で置換されたアルキル基の具体例や好ましい組み合わせは、前述のRおよび R^{11} で説明したものと同様である。特に好ましくは、 R^{51} がスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基である場合である。

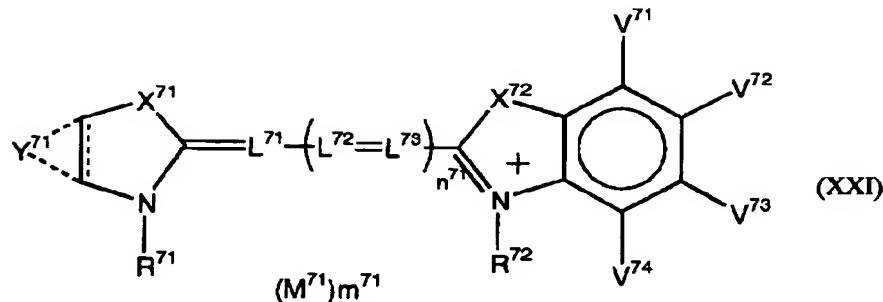
【0154】 L^{51} 、 L^{52} および L^{53} は各々メチン基を表し、無置換であっても置換基（例えば前述のW）が置換していくてもよいが、前述の L^{11} 、 L^{12} および L^{13} と同様なものが挙げられる。 n^{51} は0、1、2、3、又は4を表すが、好ましくは0、1、又は2であり、さらに好ましくは0、又は1である。 n^{51} が2以上のとき、 L^{52} および L^{53} が繰り返されるが同一である必要はない。 n^{51} が0のとき、 L^{51} として好ましくは無置換のメチン基であり、 n^{51} が1のとき、 L^{51} 、 L^{53} として好ましくは無置換のメチン基であり、 L^{52} として好ましくは無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル）が置換したメチン基であり、 L^{52} としてさらに好ましくはエチル基が置換したメチン基である。

【0155】 M^{51} は対イオンを表し、前述のMと同様なものが挙げられる。好ましい陽イオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、メチルピリジニウムイオンである。好ましい陰イオンは過塩素酸イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン）である。 m^{51} は電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0以上4以下の数である。

【0156】さらに好ましくは、一般式（XX）が下記一般式（XXI）から選ばれた場合である。

【0157】

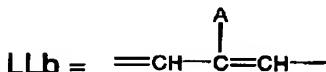
【化36】



【0158】式(XXI)中、Y⁷¹は他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいフラン環またはピロール環を表す。なお、Y⁷¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよい。X⁷¹およびX⁷²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。R⁷¹およびR⁷²は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。L⁷¹、L⁷²およびL⁷³は各々メチル基を表し、n⁷¹は0、1、2、3、又は4を表す。M⁷¹は対イオンを表し、m⁷¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。V⁷¹、V⁷²、V⁷³およびV⁷⁴は各々水素原子または置換基を表す。

【0159】Y⁷¹は前述のY⁵¹と同様なものが挙げられ同様なものが好ましい。なお、Y⁷¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合

好ましいメチル鎖



【0161】式中、Aはメチル基、エチル基、またはブロピル基であり、さらに好ましくはエチル基である。

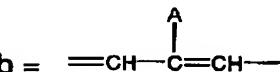
【0162】M⁷¹は対イオンを表し、m⁷¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表すが、前述のM、mと同様なものが挙げられる。M⁷¹としては、特に陽イオンであることが好ましく、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムである。

【0163】V⁷¹、V⁷²、V⁷³およびV⁷⁴は各々水素原子または置換基を表す。置換基としては、前述のWが挙げられる。これらのうち、隣接する2つの置換基が互いに連結して飽和または不飽和の縮合環を形成してもよいが、特に不飽和の縮合環を形成する場合は好ましくない。不飽和の縮合環を形成する場合は、写真性能上特に好ましくない。また、飽和の縮合環も形成しない方が好ましい。V⁷¹、V⁷⁴はともに水素原子であることが好ましく、V⁷²、V⁷³は各々水素原子、アルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シア

であってもよいが、2重結合が好ましい。X⁷¹およびX⁷²は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表すが、前述のX⁵¹およびX⁵²と同様なものが挙げられ同様なものが好ましい。R⁷¹およびR⁷²は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表すが、前述のR⁵¹およびR⁵²と同様なものが挙げられ同様なものが好ましい。L⁷¹、L⁷²およびL⁷³は各々メチル基を表すが、前述のL⁵¹、L⁵²およびL⁵³と同様なものが挙げられ同様なものが好ましい。n⁷¹は0、1、2、3、又は4を表すが、好ましくは0、1、又は2であり、さらに好ましくは0、又は1である。特に好ましくは、=L⁷¹-(L⁷²=L⁷³)_{n71}-で表されるメチル鎖が下記のLLa又はLLbの場合である。

【0160】

【化37】



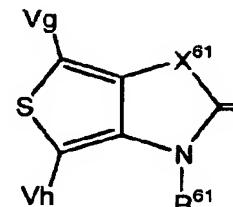
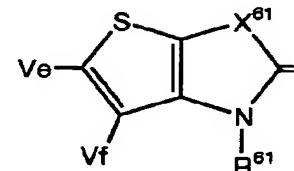
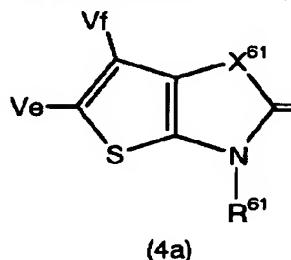
ノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であることが好ましい。V⁷¹はより好ましくは水素原子であり、V⁷³はより好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、最も好ましくはフッ素原子、または塩素原子である。

【0164】一般式(XXI)の色素を赤感性乳剤層で使用する場合は、メチル鎖(L⁷¹、L⁷²、L⁷³、n⁷¹)は前述のLLb(Aとして好ましくはエチル基)であり、X⁷¹とX⁷²は一方が酸素原子、他方が硫黄原子であり、Y⁷¹はハロゲン原子（好ましくは塩素原子または臭素原子）で置換されたピロール環またはフラン環であることが好ましい。R⁷¹とR⁷²は各々スルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基であり、V⁷¹、V⁷²、V⁷⁴はすべて水素原子であり、V⁷³はアルキル基（例えばメチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シア

チルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、又はハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、より好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、特に好ましくはハロゲン原子であり、最も好ましくはフッ素原子、又は塩素原子であり、M⁷¹は有機または無機の1価の陽イオンであり、m⁷¹は0または1であることが好ましい。

【0165】感性乳剤層で使用する場合は、メチン鎖(L⁷¹、L⁷²、L⁷³、n⁷¹)は前述のL La(Aとして好ましくはエチル基)であり、X⁷¹とX⁷²はともに酸素原子であり、Y⁷¹はハロゲン原子(好ましくは塩素原子または臭素原子)で置換されたピロール環またはフラン環であることが好ましい。R⁷¹とR⁷²は各々スルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基であり、V⁷¹、V⁷²、V⁷⁴はすべて水素原子であり、V⁷³はアルキル基(例えばメチル)、アリール基(例えばフェニル)、芳香族複素環基(例えば2-チエニル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、又はハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、より好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、特に好ましくはハロゲン原子であり、最も好ましくはフッ素原子、又は塩素原子であり、M⁷¹は有機または無機の1価の陽イオンであり、m⁷¹は0または1であることが好ましい。

【0166】青感性乳剤層で使用する場合は、メチン鎖



【0169】式中、Ve、Vf、VgおよびVhは各々水素原子、または一価の置換基を表す。ただし、Ve、Vfのうち、少なくとも1つ、Vg、Vhのうち少なくとも1つはハロゲン原子である。(4a)、(4b)の場合には、Veがハロゲン原子、Vfは水素原子の場合が好ましい。(4c)の場合には、Vg、Vhのうち少なくとも一方にハロゲン原子が置換している場合が好ましい。以上のハロゲン原子として、好ましくはフッ素、塩素、臭素、又はヨウ素であり、さらに好ましくは塩素原子、又は臭素原子であり、特に好ましくは塩素原子である。一価の置

(L⁷¹、L⁷²、L⁷³、n⁷¹)は前述のL Laであり、X⁷¹とX⁷²はともに硫黄原子であり、Y⁷¹はハロゲン原子(好ましくは塩素原子または臭素原子)で置換されたピロール環またはフラン環であることが好ましい。R⁷¹とR⁷²は各々スルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基であり、V⁷¹、V⁷²、V⁷⁴はすべて水素原子であり、V⁷³はアルキル基(例えばメチル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、又はハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、より好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、特に好ましくはハロゲン原子であり、最も好ましくはフッ素原子、又は塩素原子であり、M⁷¹は有機または無機の1価の陽イオンであり、m⁷¹は0または1であることが好ましい。

【0167】式(XXX)中、Y⁶¹は他の5~6員の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよいが、少なくとも1つのハロゲン原子が置換したチオフェン環を表す。なお、Y⁶¹が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよいが、好ましくは2重結合である。式(XXX)のように少なくとも1つのハロゲン原子が置換したチオフェン環を持つ色素は特に優れた写真性能を示す。チオフェン環を表すY⁶¹として好ましい構造を、X⁶¹を含む環と合わせて次に示す。

【0168】

【化38】

換基としては、前述のWが挙げられるが、好ましくはアルキル基(例えばメチル)、アリール基(例えばフェニル)、芳香族複素環基(例えば1-ピロリル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、又はハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはメトキシ基、

シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。(4a)、(4b)および(4c)のうち好ましくは、(4a)、(4b)である。

【0170】 X^{61} および X^{62} は各々酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。窒素原子は好ましくは $-N(R_x)$ 、炭素原子は好ましくは $-C(R_y)(R_z)$ で表すことができ、 R_x 、 R_y および R_z は各々水素原子、または一価の置換基(例えば、前述のW)であり、好ましくはRと同様なアルキル基、アリール基、または複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基である。 X^{61} および X^{62} として、各々好ましくは酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子であり、さらに好ましくは酸素原子、又は硫黄原子である。

【0171】 Y^{62} はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していくも置換基を有していくてもよい。なお、 Y^{62} が縮環している2つの炭素原子の間の結合は、1重結合であっても2重結合であってもよいが、好ましくは2重結合である。 Y^{62} はベンゼン環または5～6員の不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表すが、 Y^{62} で形成される5～6員不飽和複素環としては前記一般式(I)のメチナ色素におけるYで説明した各複素環を挙げることができ、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合環を形成することができるが、第3の縮合環は存在しないことが好ましい。 Y^{62} は好ましくはベンゼン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環(ピロール環、フラン環、チオフェン環として好ましくは前述の(1a)、(1b)、(1c)、(2a)、(2b)、(2c)、(3a)、(3b)、(3c)、(4a)、(4b)、(4c)が挙げられ、同様なものが好ましい)であり、特に好ましくはベンゼン環、フラン環、ピロール環であり、最も好ましくはベンゼン環である。置換基としてはいすれでもよいが、例えば前述のWが挙げられる。好ましくは、アルキル基(例えばメチル)、アリール基(例えばフェニル)、芳香族複素環基(例えば1-ピロリル)、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、又はハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)であり、さらに好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、最も好ましくは塩素原子である。

【0172】 R^{61} および R^{62} は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

R^{61} および R^{62} として好ましくは、前述のRおよび R^{11} と同様に、少なくとも一方が酸基が置換したアルキル基である場合が好ましく、さらに好ましくは R^{61} および R^{62} の両方とも酸基が置換したアルキル基である場合であり、特に好ましくは酸基が置換したアルキル基である R^{61} および R^{62} のうち、少なくとも一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基である場合であり、最も好ましくは R^{61} および R^{62} の一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である場合である。また、これらの酸基で置換されたアルキル基の具体例や好ましい組み合わせは、前述のRおよび R^{11} で説明したものと同様である。特に好ましくは、 R^{61} がスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基である場合である。

【0173】 L^{51} 、 L^{52} および L^{53} は各々メチル基を表すが、前述の L^{51} 、 L^{52} および L^{53} と同様なものが挙げられる。 n^{61} は0または1を表すが、好ましくは1である。 n^{61} が0のとき、 L^{61} として好ましくは無置換のメチル基であり、 n^{61} が1のとき、 L^{61} 、 L^{62} として好ましくは無置換アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル)が置換したメチル基であり、 L^{62} としてさらに好ましくはエチル基が置換したメチル基である。 M^{61} は対イオンを表し、 m^{61} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表すが、前述のM、mと同様なものが挙げられる。

【0174】さらに、一般式(XXX)で表されるメチナ色素が上述の一般式(XXXI)または(XXXII)で表される場合が好ましい。式(XXXI)および(XXXII)中、 V^{61} はハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)を表し、さらに好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、特に好ましくは塩素原子である。 Y^{61} 、 X^{61} 、 X^{62} 、 Y^{62} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 L^{61} 、 L^{62} 、 L^{63} 、 n^{61} 、 M^{61} および m^{61} は一般式(XXX)と同義であり、同様なものが好ましい。 n^{61} が0のとき、 L^{61} として好ましくは無置換のメチル基であり、 n^{61} が1のとき、 L^{61} 、 L^{63} として好ましくは無置換のメチル基であり、 L^{62} として好ましくは無置換アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル)が置換したメチル基であり、 L^{62} としてさらに好ましくはエチル基が置換したメチル基である。

【0175】一般式(XXXI)として好ましくは、下記一般式(XXXIa)または(XXXIb)から選ばれた場合である。一般式(XXXII)として好ましくは、下記一般式(XXXIIa)または(XXXIIb)から選ばれた場合であり、さらに好ましくは一般式(XXXIIb)から選ばれる場合である。

【0176】式(XXXIa)および(XXXIIa)中、 V^{85} はハロゲン原子を表し、 X^{81} および X^{82} は酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{81} および R^{82} は酸基で置換されたア

ルキル基を表す。 V^{81} 、 V^{82} 、 V^{83} および V^{84} は水素原子または置換基を表す。 M^{81} は対イオンを表し、 m^{81} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【0177】 V^{85} はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）を表すが、さらに好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、特に好ましくは塩素原子である。 R^{81} および R^{82} は各々酸基で置換されたアルキル基を表すが、好ましくは前述のRおよび R^{11} と同様に酸基が置換したアルキル基である R^{81} および R^{82} のうち、少なくとも一方はスルホ基以外の酸基で置換されたアルキル基である場合であり、より好ましくは R^{81} および R^{82} の一方はスルホ基以外（好ましくはカルボキシル基またはアルカンスルホニルカルバモイル基）で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である場合である。また、これらの酸基で置換されたアルキル基の具体例や好ましい組み合わせは前述のRおよび R^{11} で説明したものと同様である。さらに好ましくは、 R^{81} および R^{82} の一方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、特に好ましくは、 R^{81} がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、最も好ましくは R^{81} がメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合である。

【0178】 M^{81} は対イオンを表し、 m^{81} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表すが、前述のM、mと同様なものが挙げられる。 M^{81} としては、特に陽イオンであることが好ましく、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ビリジニウム、N-エチルビリジニウムである。

【0179】 V^{81} 、 V^{82} 、 V^{83} および V^{84} は各々水素原子または置換基を表す。置換基としては、前述のWが挙げられる。これらのうち、隣接する2つの置換基が互いに連結して飽和または不飽和の縮合環を形成してもよいが、特に不飽和の縮合環を形成する場合は好ましくない。不飽和の縮合環を形成する場合は、写真性能上特に好ましくない。また、飽和の縮合環も形成しない方が好ましい。 V^{81} 、 V^{82} はともに水素原子であることが好ましく、 V^{82} 、 V^{83} は各々水素原子またはアルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であることが好ましい。 V^{82} はより好ましくは水素原子であり、 V^{83} はより好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、最も好ましくはフッ素原子、または塩素原子である。

好ましくはフッ素原子、または塩素原子である。

【0180】式(XXXIb)および(XXXIIb)中、 V^{95} はハロゲン原子を表し、 X^{91} および X^{92} は各々酸素原子または硫黄原子を表す。 R^{91} および R^{92} は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。 A^{91} はメチル基、エチル基またはプロピル基を表し、 V^{91} 、 V^{92} 、 V^{93} および V^{94} は各々水素原子または置換基を表す。 M^{91} は対イオンを表し、 m^{91} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【0181】 V^{95} はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）を表すが、さらに好ましくはフッ素、塩素、臭素原子であり、特に好ましくは塩素原子である。 R^{91} および R^{92} は各々置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表すが、前述の R^{61} および R^{62} と同様なものが挙げられ同様なものが好ましい。 A^{91} はメチル基、エチル基またはプロピル基を表すが、メチル基またはエチル基が好ましく、エチル基が特に好ましい。

【0182】 M^{91} は対イオンを表し、 m^{91} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表すが、前述のM、mと同様なものが挙げられる。 M^{91} としては、特に陽イオンであることが好ましく、好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ビリジニウム、N-エチルビリジニウムである。

【0183】 V^{91} 、 V^{92} 、 V^{93} および V^{94} は各々水素原子または置換基を表す。置換基としては、前述のWが挙げられる。これらのうち、隣接する2つの置換基が互いに連結して飽和または不飽和の縮合環を形成してもよいが、特に不飽和の縮合環を形成する場合は好ましくない。不飽和の縮合環を形成する場合は、写真性能上特に好ましくない。また、飽和の縮合環も形成しない方が好ましい。 V^{91} 、 V^{94} はともに水素原子であることが好ましく、 V^{92} 、 V^{93} は各々水素原子またはアルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であることが好ましい。 V^{92} はより好ましくは水素原子であり、 V^{93} はより好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、さらに好ましくはハロゲン原子であり、特に好ましくはフッ素、塩素、又は臭素原子であり、最も好ましくはフッ素原子、または塩素原子である。

【0184】一般式(XXX)の色素を赤感性乳剤層で使用する場合は、一般式(XXXIb)または(XXXIIb)（ A^{91} として好ましくはエチル基）より選ばれ、 X^{91} と X^{92} は一方が酸素原子、他方が硫黄原子であり、 V^{95} は塩素原子または臭素原子であることが好ましい。 R^{91} と R^{92}

は各々スルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基であり、V⁹¹、V⁹²、V⁹⁴はすべて水素原子であり、V⁹³はアルキル基（例えばメチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、より好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、特に好ましくはハロゲン原子であり、最も好ましくはフッ素原子、又は塩素原子であり、M⁹¹は有機または無機の1価の陽イオンであり、m⁹¹は0または1であることが好ましい。

【0185】一般式(XXX)の色素を緑感性乳剤層で使用する場合は、一般式(XXXIb)または(XXXIIb)（A⁹¹として好ましくはエチル基）より選ばれ、X⁹¹とX⁹²はともに酸素原子であり、V⁹⁵は塩素原子または臭素原子であることが好ましい。R⁹¹とR⁹²は各々スルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基であり、V⁹¹、V⁹²、V⁹⁴はすべて水素原子であり、V⁹³はアルキル基（例えばメチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、より好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、特に好ましくはハロゲン原子であり、最も好ましくはフッ素原子、又は塩素原子であり、M⁹¹は有機または無機の1価の陽イオンであり、m⁹¹は0または1であることが好ましい。

【0186】一般式(XXX)の色素を青感性乳剤層で使用する場合は、一般式(XXXIa)または(XXXIIa)より選ばれ、X⁸¹とX⁸²はともに硫黄原子であり、V⁸⁵は塩素原子または臭素原子であることが好ましい。また一般

式(XXXIa)の方がより好ましい。R⁸¹とR⁸²は各々スルホアルキル基、カルボキシアルキル基またはアルカンスルホニルカルバモイルアルキル基であり、より好ましくはR⁸¹およびR⁸²の一方はカルボキシル基またはアルカンスルホニルカルバモイル基で置換されたアルキル基であり、他方はスルホ基で置換されたアルキル基である場合であり、さらに好ましくはR⁸¹およびR⁸²の一方がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、特に好ましくは、R⁸¹がカルボキシメチル基またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合であり、最も好ましくはR⁸¹がメタンスルホニルカルバモイルメチル基である場合である。V⁸¹、V⁸²、V⁸⁴はすべて水素原子であり、V⁸³はアルキル基（例えばメチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、アシル基（例えばアセチル）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、又はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、より好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、アセチル基、メトキシカルボニル基、又はハロゲン原子であり、特に好ましくはハロゲン原子であり、最も好ましくはフッ素原子、又は塩素原子であり、M⁸¹は有機または無機の1価の陽イオンであり、m⁸¹は0または1であることが好ましい。

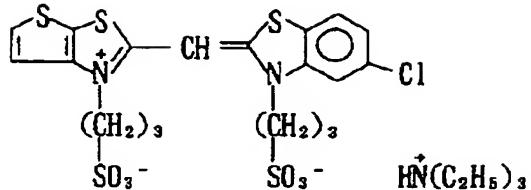
【0187】通常、残色が少ない増感色素はJ-会合性に乏しく低感度であるが、本発明の増感色素は特異的に、残色が少ないにも拘わらずJ-会合性が高く高感度である。

【0188】以下に本発明の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VII I)、(XX)、(XXI)、(XXX)、(XXXI)、(XXXI a)、(XXXIb)、(XXXII)、(XXXIIa)および(XXXII b)で表されるメチル色素の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるものではない。

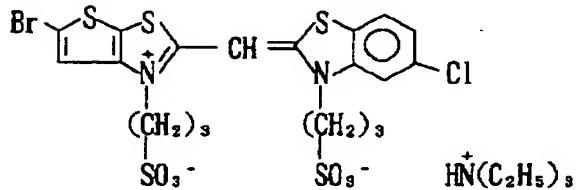
【0189】

【化39】

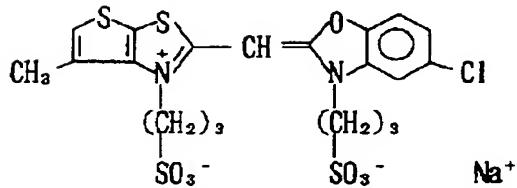
S-1



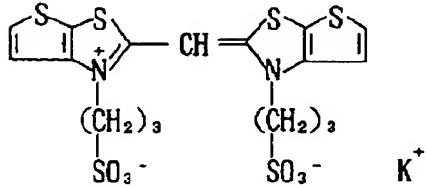
S-2



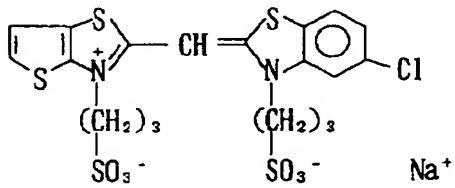
S-3



S-4



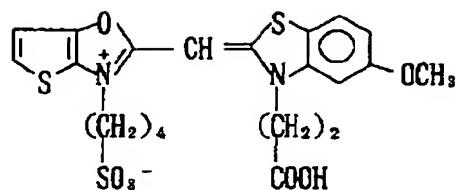
S-5



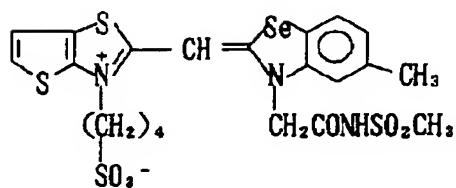
〔0190〕

【化40】

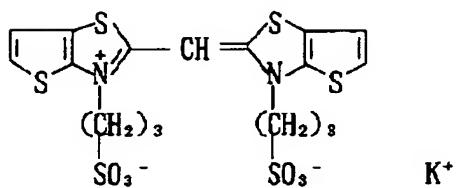
S-6



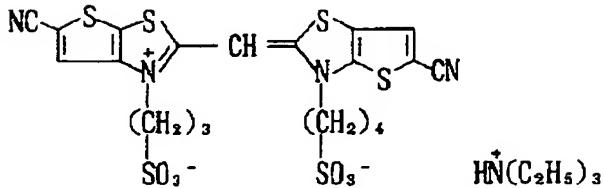
S-7



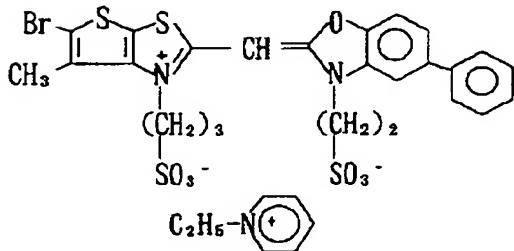
S-8



S-9



S-10

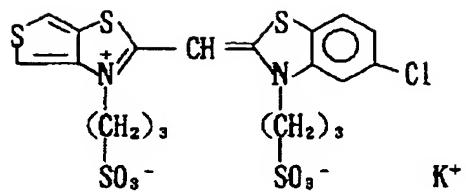


【0191】

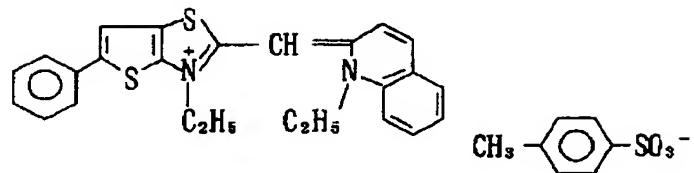
【化41】

(34) 2002-23295 (P2002-2A)

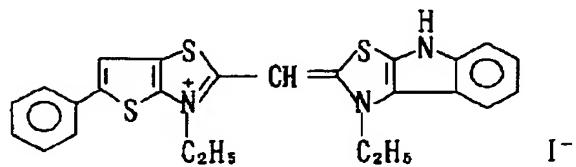
S-11



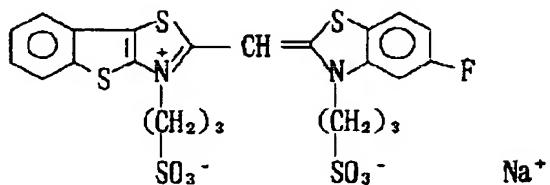
S-12



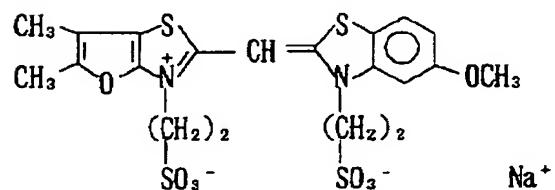
S-13



S-14



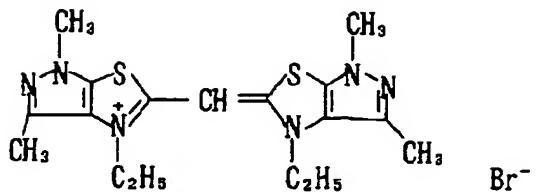
S-15



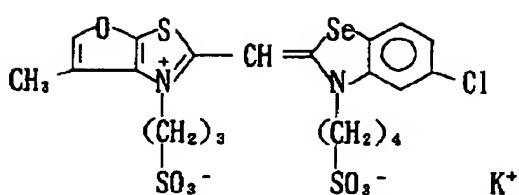
【0192】

【化42】

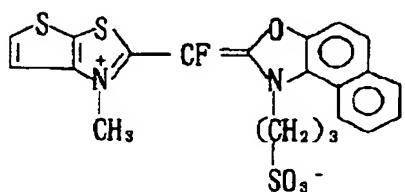
S-16



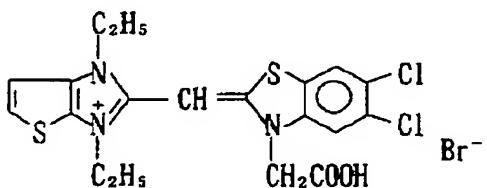
S-17



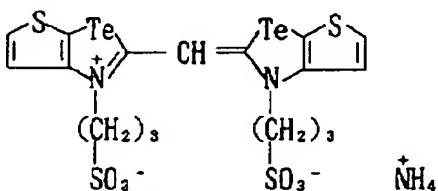
S-18



S-19



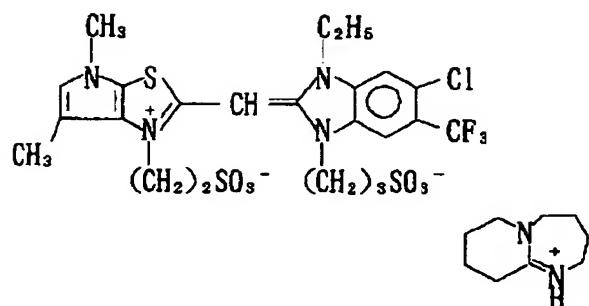
S-20



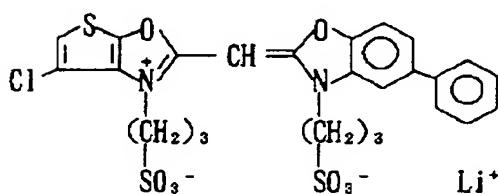
〔0193〕

【化43】

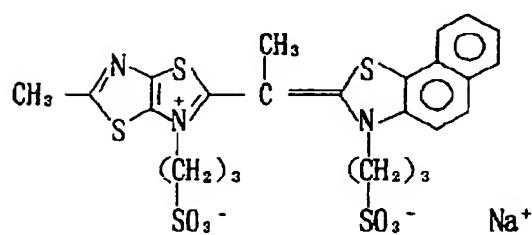
S-21



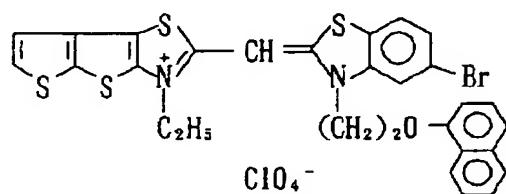
S-22



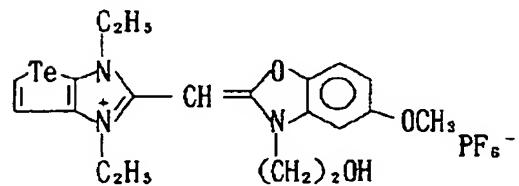
S-23



S-24



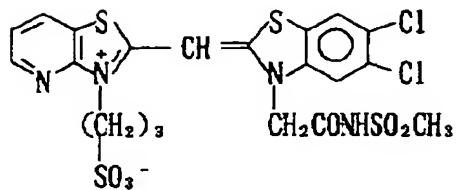
S-25



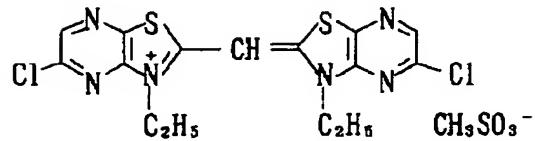
【0194】

【化44】

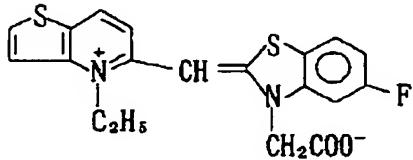
S-26



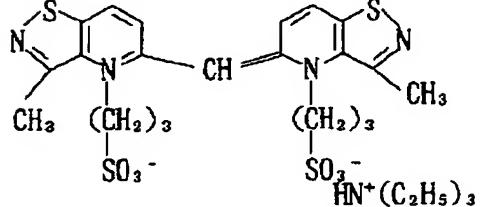
S-27



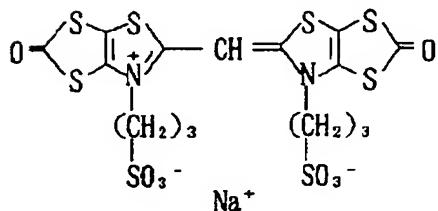
S-28



S-29



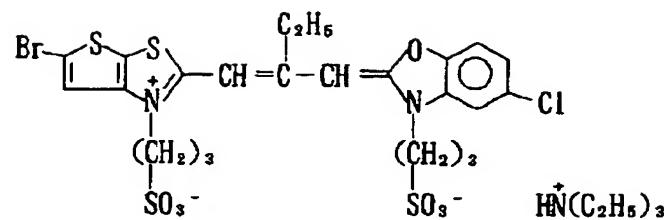
S-30



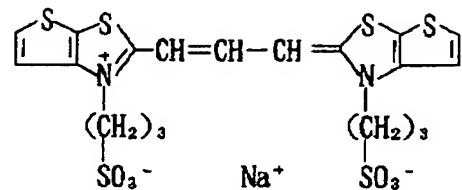
【0195】

【化45】

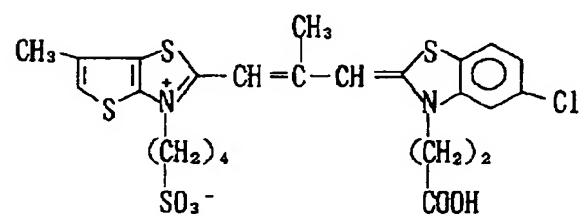
S-31



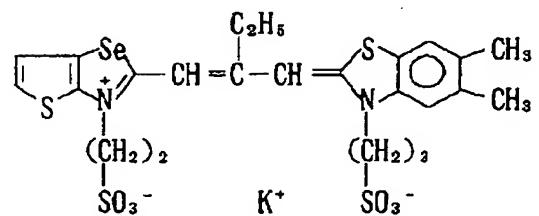
S-32



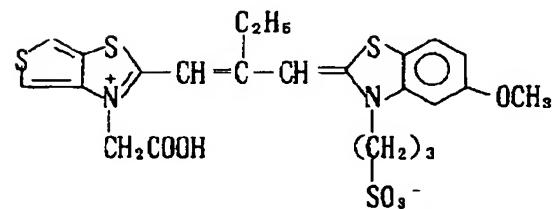
S-33



S-34



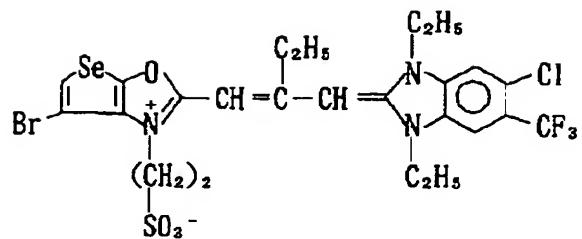
S-35



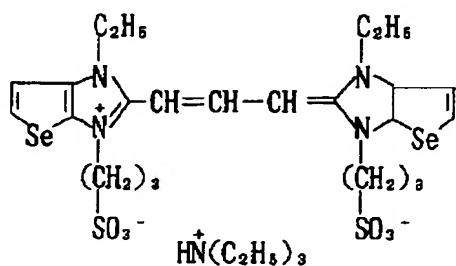
【0196】

【化46】

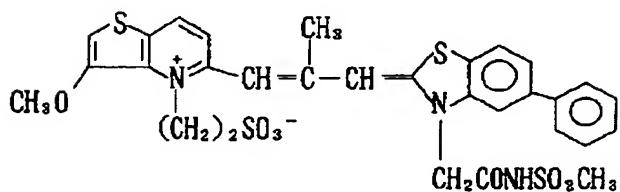
S-36



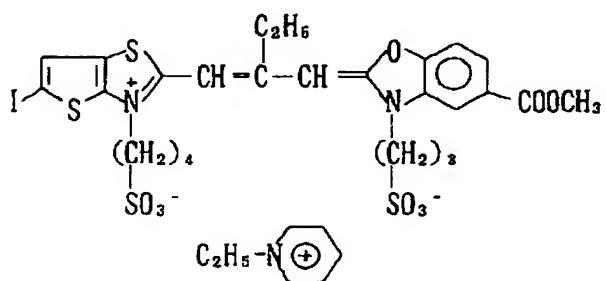
S-37



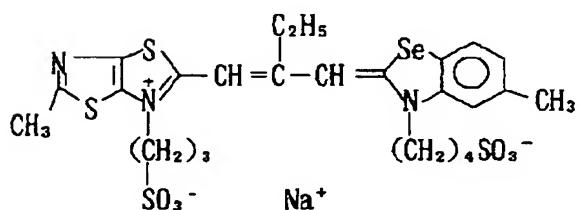
S-38



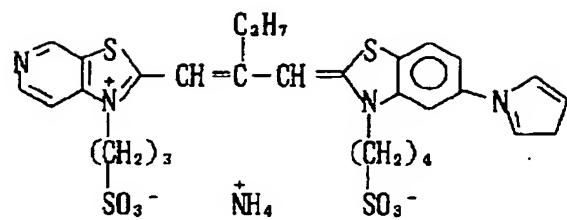
S-39



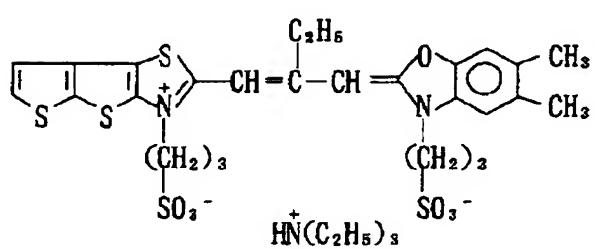
S-40



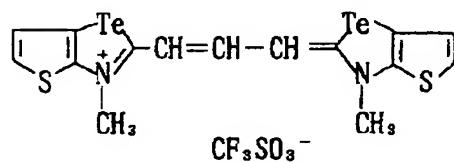
S-41



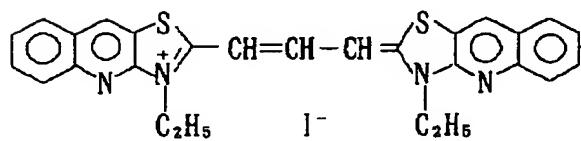
S-42



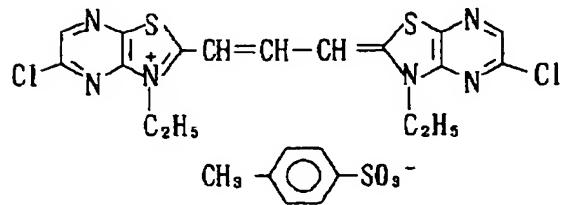
S-43



S-44



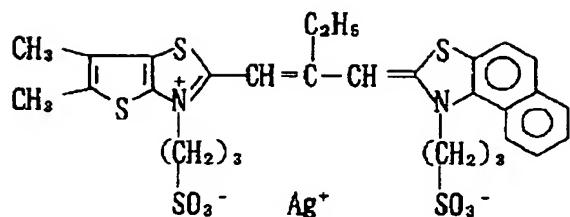
S-45



【0198】

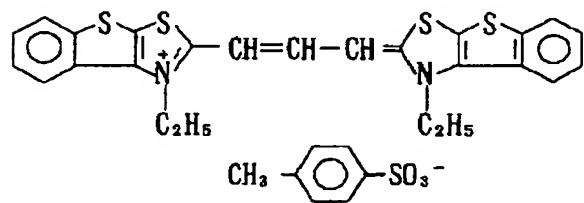
【化48】

S-46

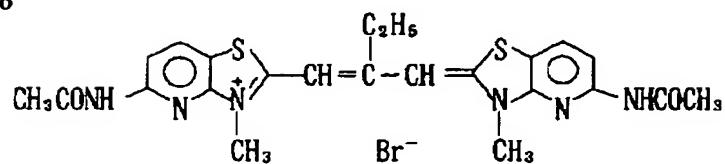


Ag⁺

S-47

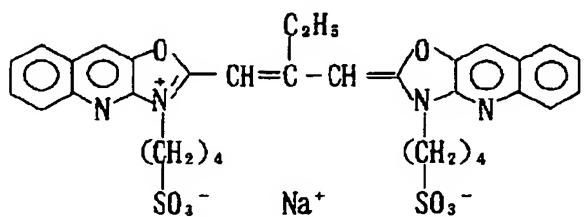


S-48



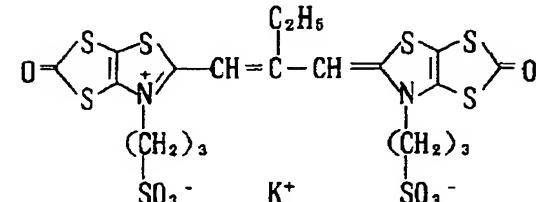
Br⁻

S-49



Na⁺

S-50

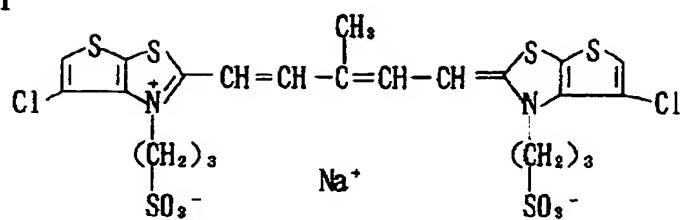


K⁺

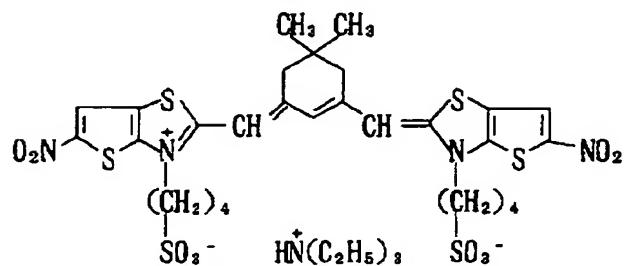
【0199】

【化49】

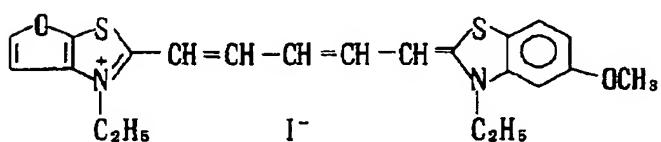
S-51



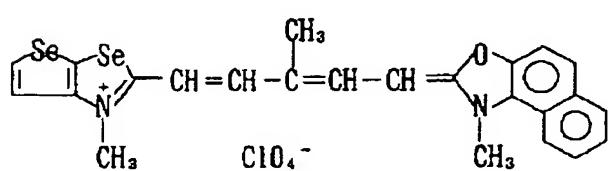
S-52



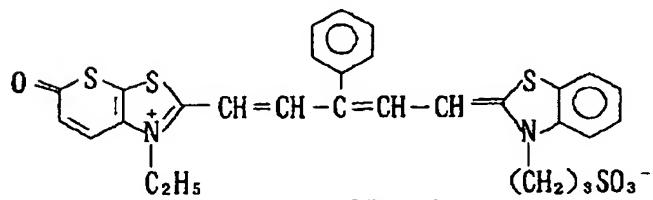
S-53



S-54



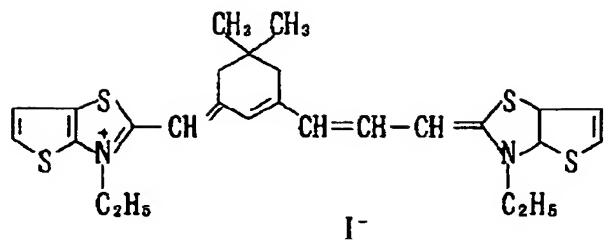
S-55



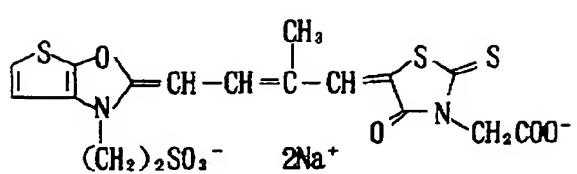
【0200】

【化50】

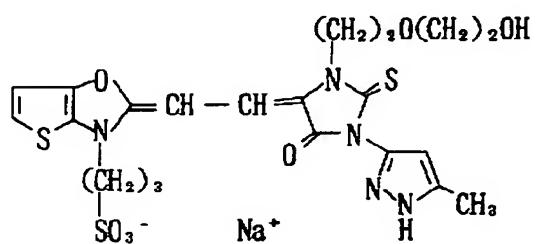
S-56



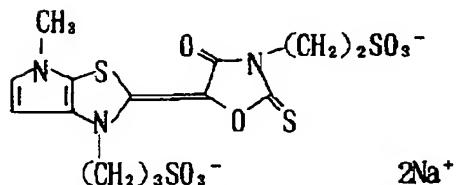
S-57



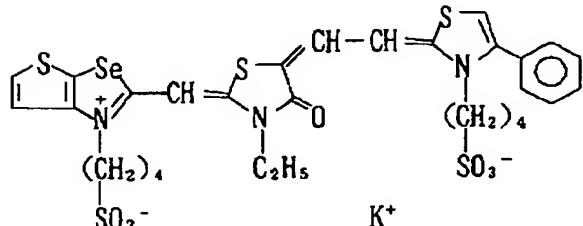
S-58



S-59



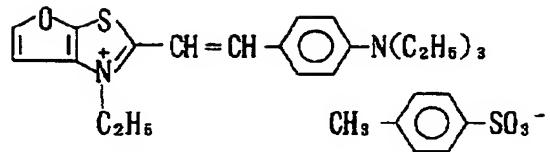
S-60



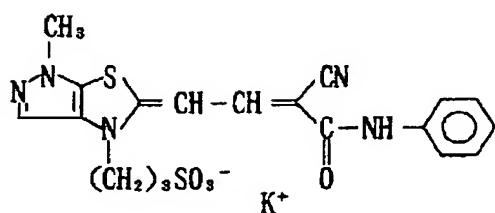
【0201】

【化51】

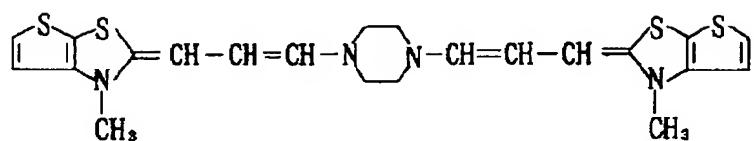
S-61



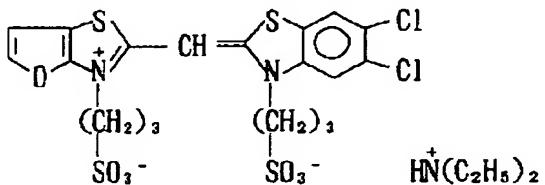
S-62



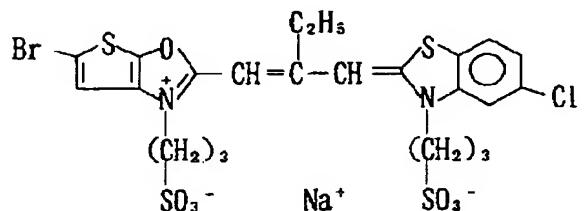
S-63



S-64



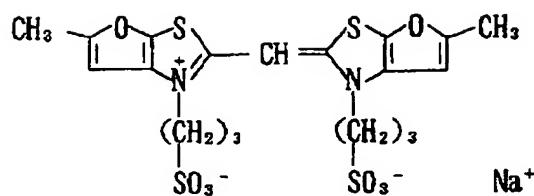
S-65



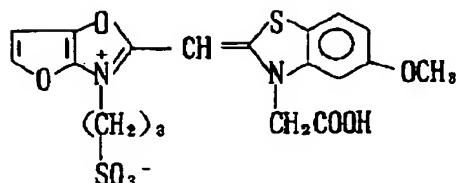
【0202】

【化52】

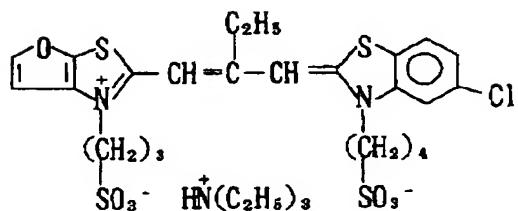
S-66



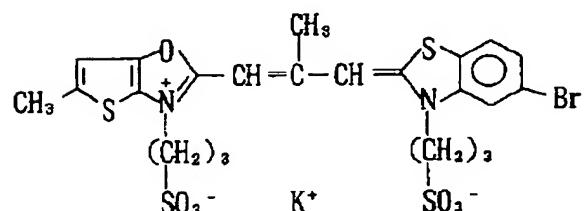
S-67



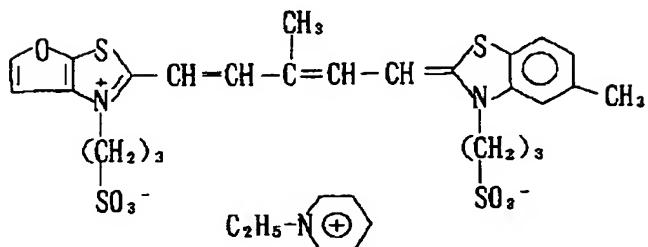
S-68



S-69



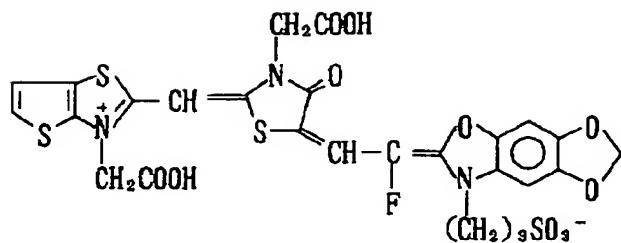
S-70



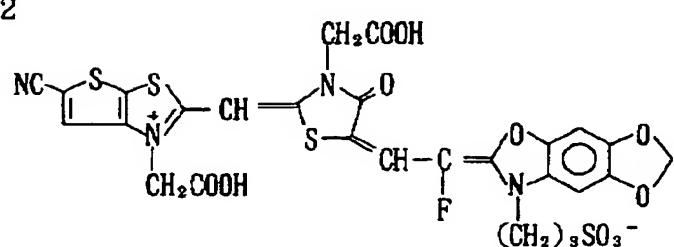
【0203】

【化53】

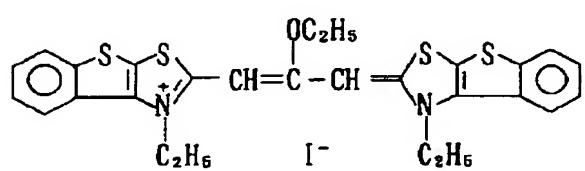
S-71



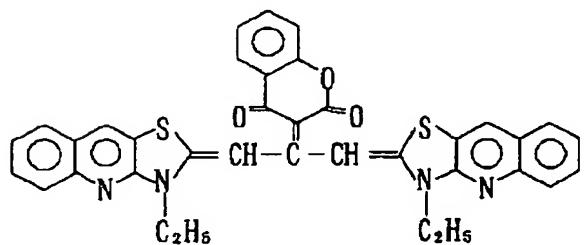
S-72



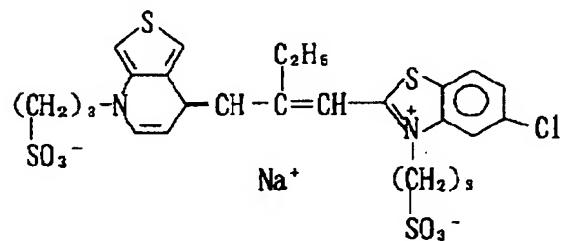
S-73



S-74



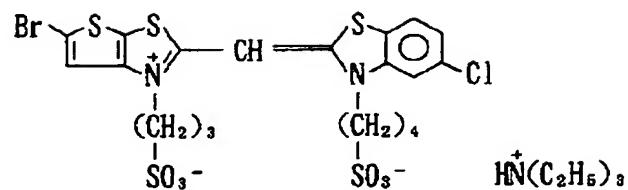
S-75



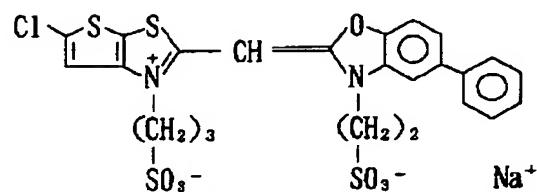
【0204】

【化54】

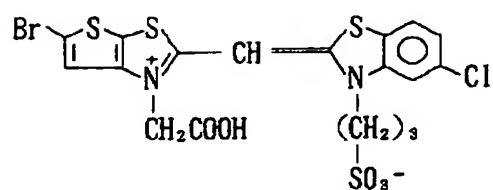
S-76



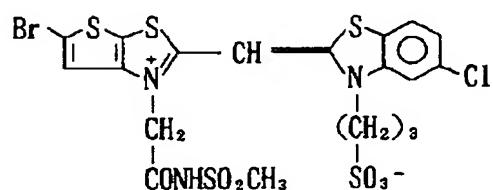
S-77



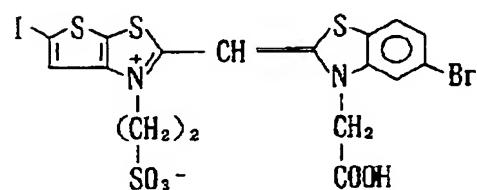
S-78



S-79



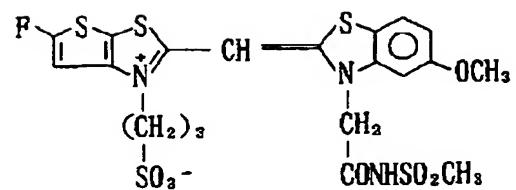
S-80



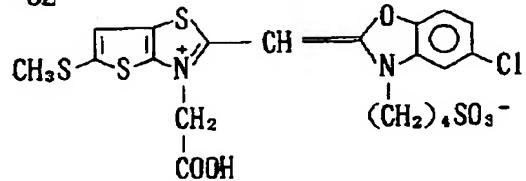
【0205】

【化55】

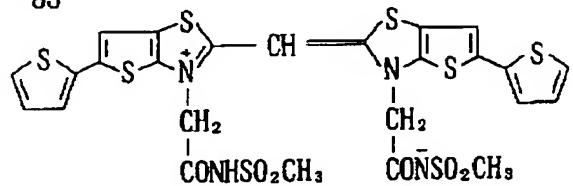
S-81



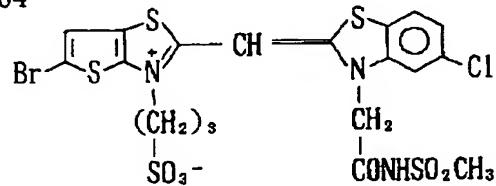
S-82



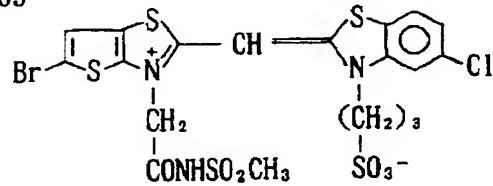
S-83



S-84



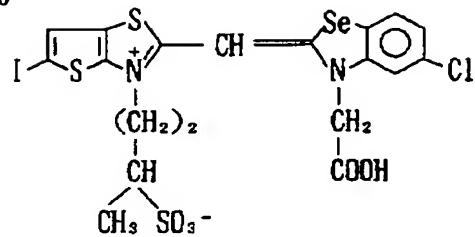
S-85



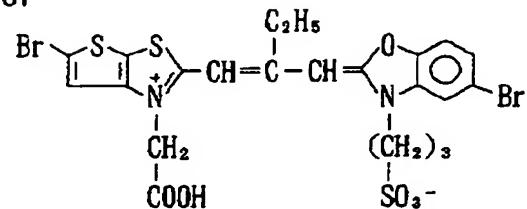
【0206】

【化56】

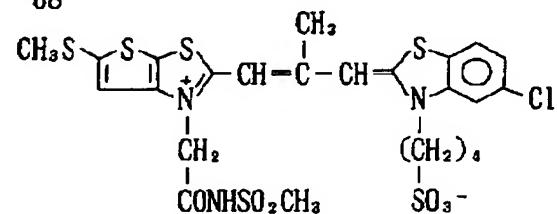
S-86



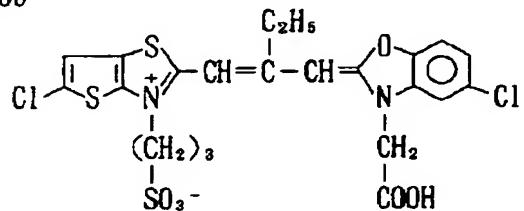
S-87



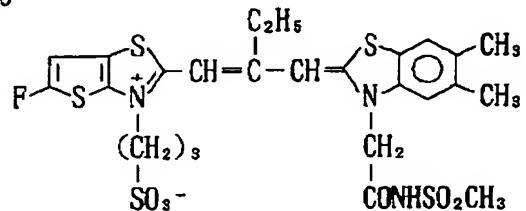
S-88



S-89



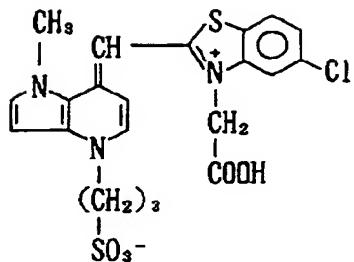
S-90



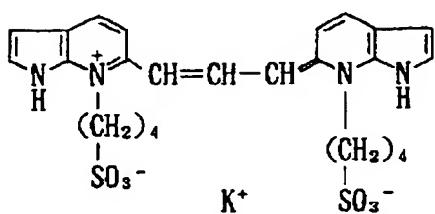
【0207】

【化57】

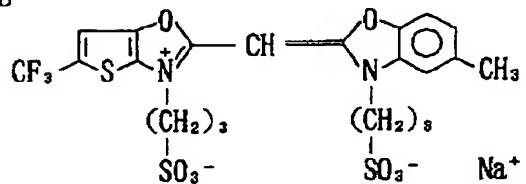
S-91



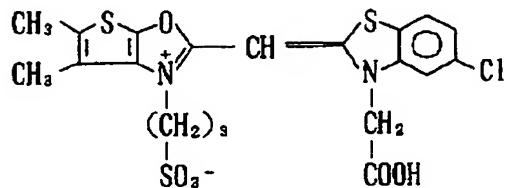
S-92



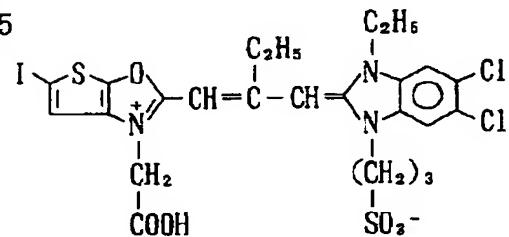
S-93



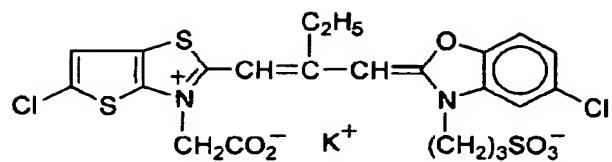
S-94



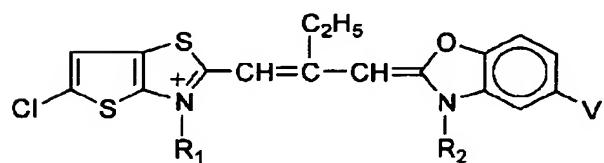
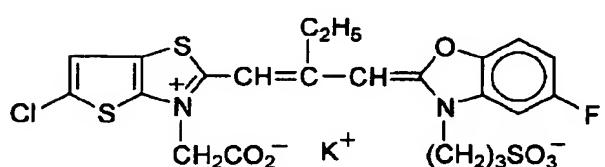
S-95



S-96



S-97

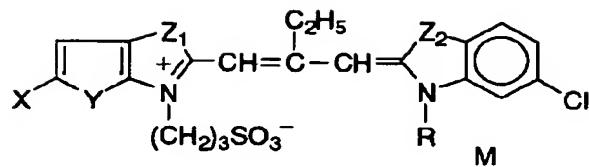


	R ₁	R ₂	V
S-98	CH ₂ CONHSO ₂ CH ₃	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	Br
S-99	"	"	Cl
S-100	"	"	F
S-101	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	CH ₂ CO ₂ H	Cl
S-102	"	"	Br
S-103	"	"	F
S-104	CH ₂ CO ₂ H	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	Br

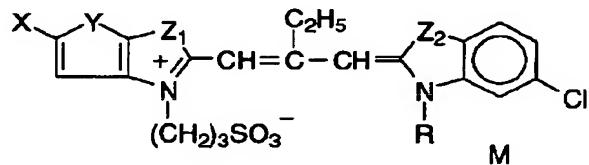
【0209】

【化59】

(52) 2002-23295 (P2002-2pZA)



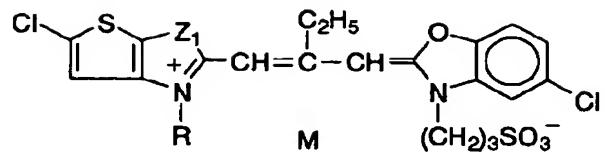
	X	Y	Z ₁	Z ₂	R	M
S-105	F	Y	S	S	CH ₂ CO ₂ H	—
S-106	Br	O	O	S	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	HN(C ₂ H ₅) ₃ ⁺
S-107	Cl	S	O	S	CH ₂ CONHSO ₂ CH ₃	—
S-108	Cl	NH	O	O	CH ₂ CO ₂ H	—
S-109	Cl	S	S	O	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	K ⁺
S-110	Br	S	S	O	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	K ⁺
S-111	Cl	S	O	O	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	Na ⁺



	X	Y	Z ₁	Z ₂	R	M
S-112	Cl	O	S	O	CH ₂ CO ₂ H	—
S-113	Br	O	S	S	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	K ⁺
S-114	H	NH	S	O	CH ₂ CO ₂ H	—
S-115	Cl	NH	S	O	CH ₂ CONHSO ₂ CH ₃	—
S-116	Cl	N-CH ₃	O	S	CH ₂ CO ₂ H	—

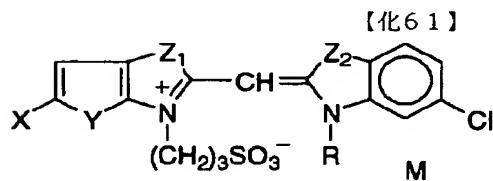
【0210】

【化60】

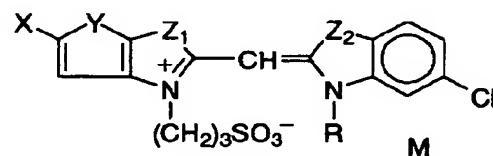


	R	M
S-117	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	K ⁺
S-118	CH ₂ CONHSO ₂ CH ₃	—
S-119	CH ₂ CO ₂ H	—

【0211】



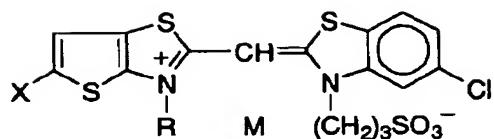
	X	Y	Z ₁	Z ₂	R	M
S-120	Cl	O	S	S	CH ₂ CO ₂ H	—
S-121	Cl	NH	S	S	CH ₂ CONHSO ₂ CH ₃	—
S-122	Br	S	O	S	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	HN(C ₂ H ₅) ₃ ⁺
S-123	Br	O	S	S	CH ₂ CO ₂ H	—



	X	Y	Z ₁	Z ₂	R	M
S-124	Cl	S	O	S	CH ₂ CO ₂ H	—
S-125	H	NH	S	S	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	HN(C ₂ H ₅) ₃ ⁺
S-126	Cl	NH	S	S	CH ₂ SO ₂ NHCOCH ₃	—
S-127	Br	O	S	S	CH ₂ CO ₂ H	—
S-128	Cl	N-CH ₃	S	O	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁻	HN(C ₂ H ₅) ₃ ⁺

【0212】

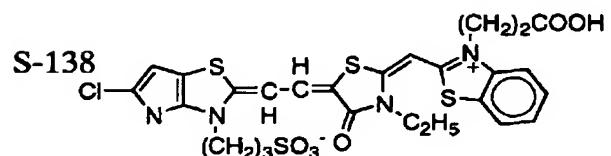
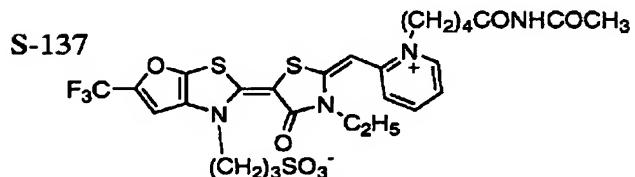
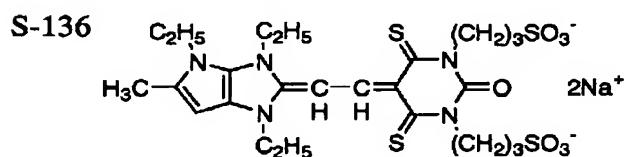
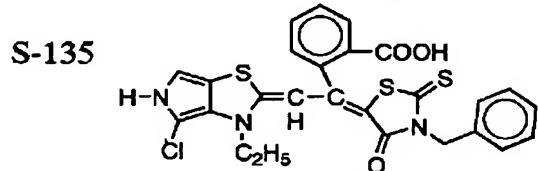
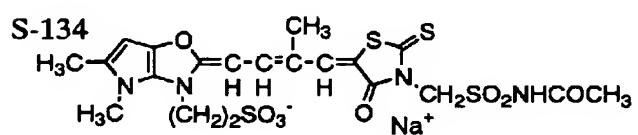
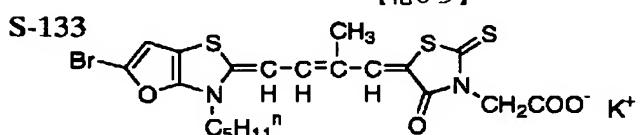
【化62】



	X	R	M
S-129	Cl	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	$\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
S-130	Cl	$\text{CH}_2\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$	—
S-131	Cl	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	—
S-132	Br	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	—

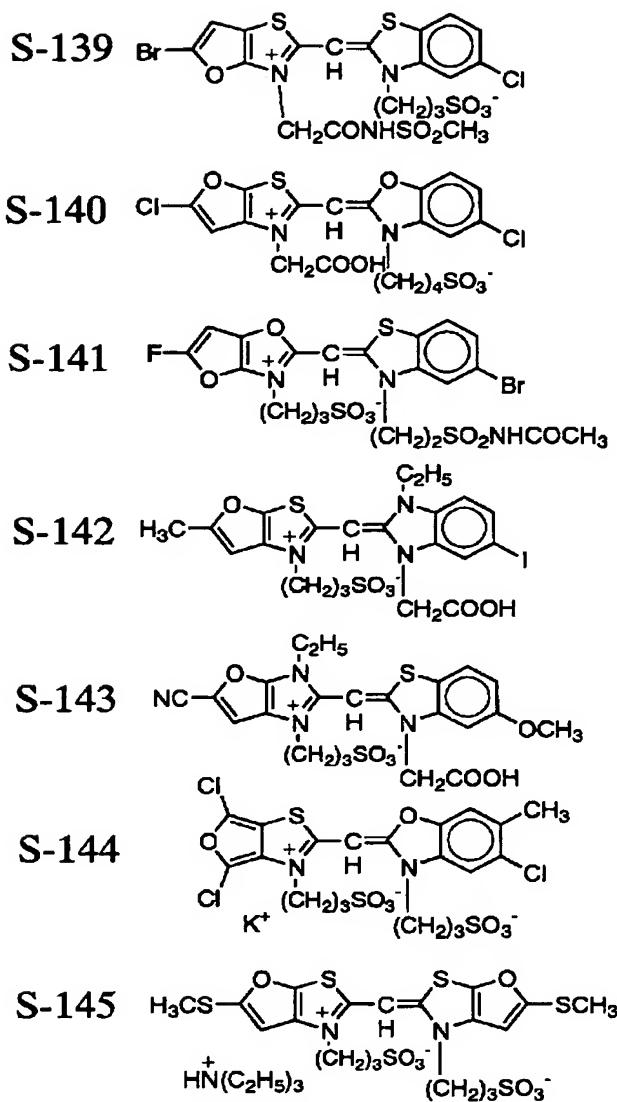
〔0213〕

【化63】



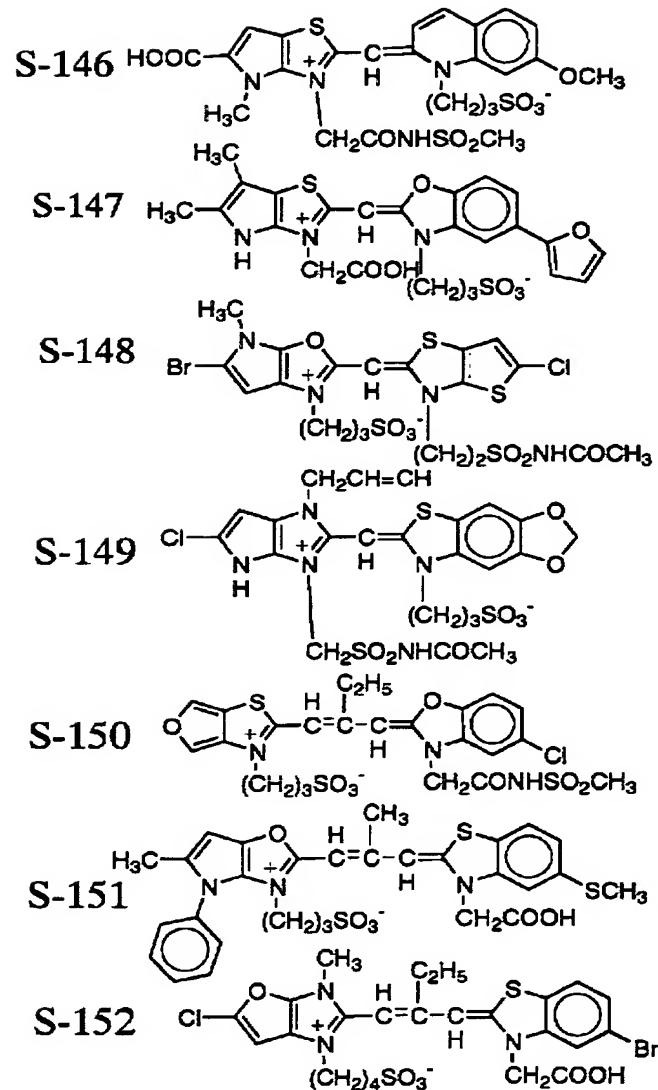
【0214】

【化64】



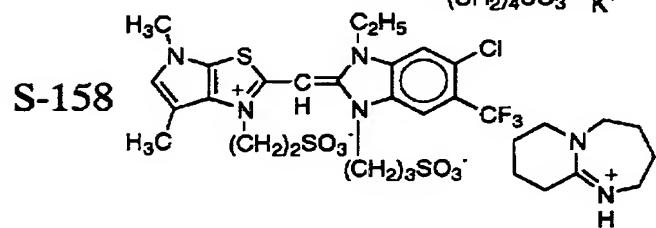
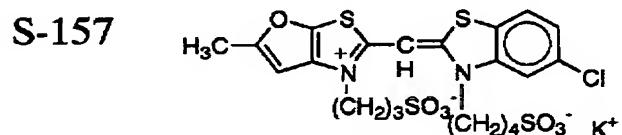
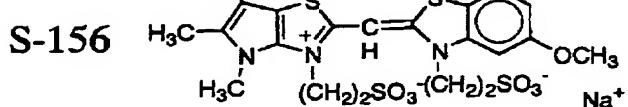
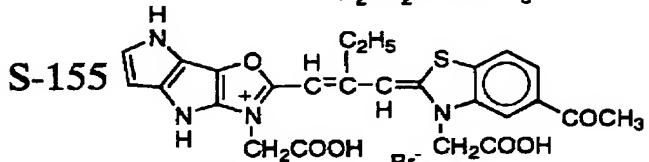
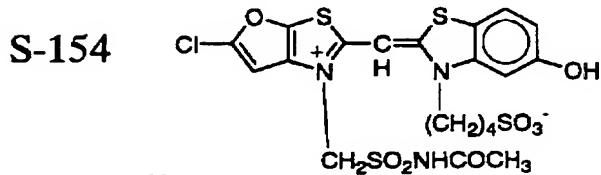
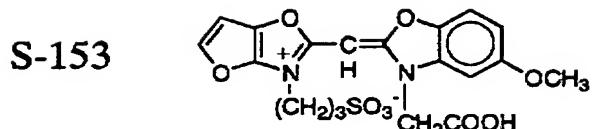
【0215】

【化65】



【0216】

【化66】



【0217】本発明に用いられる一般式(I)、(I I)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VII I)、(XX)、(XXI)、(XXX)、(XXXI)、(XXXI a)、(XXXIb)、(XXXII)、(XXXIIa)および(XXXII b)のメチン色素は、以下の文献に記載の方法に基づいて合成することができる。

- a) F.M.Harmer著「Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and related compounds」(John Wiley & Sons社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、
- b) D.M.Sturzer著「Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry」、第8章、第4節、482-515頁(John Wiley & Sons社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊)、
- c) 「Rodd's Chemistry of Carbon Compounds」、第2版、第4巻、パートB、第15章、369-422頁(Elsevier Science Publishing Company Inc.社—ニュ

ーヨーク、1977年刊)

【0218】また本発明の一般式(I)、(II)、(I I)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(X X)、(XXI)、(XXX)、(XXXI)、(XXXIa)、(XXXIb)、(XXXII)、(XXXIIa)および(XXXIIb)で表されるメチン色素の原料となるヘテロ環の合成については例えばBulletin de la Societe Chimique de France、I I-150頁(1980年)やJournal of Heterocyclic Chemistry、16卷1563頁(1979年)などの文献の記載を参考にできる。

【0219】本発明の一般式(I)、(II)、(I I)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(XX)、(XXI)、(XXX)、(XXXI)、(XXXIa)、(XXXIb)、(XXXII)、(XXXIIa)および(XXXIIb)で表されるメチン色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは

は水、メタノール、エタノール、プロパンノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパンノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパンノール、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0220】また、米国特許第3, 469, 987号明細書等に記載のように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号等に記載のように、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-2755号、同57-22091号等に記載されているように、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液とし乳剤中へ添加する方法、米国特許第3, 822, 135号、同第4, 006, 026号明細書等に記載のように、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に記載のように、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いる事もできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。

【0221】本発明の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(XX)、(XXI)、(XXX)、(XXXI)、(XXXIa)、(XXXIb)、(XXXII)、(XXXIIa)および(XXXIIb)で表されるメチン色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば、米国特許第2, 735, 766号、同第3, 628, 960号、同第4, 183, 756号、同第4, 225, 666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程および/または脱塩前の時期、脱塩工程中および/または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4, 225, 666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する

化合物および化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されてもよい。

【0222】本発明の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(XX)、(XXI)、(XXX)、(XXXI)、(XXXIa)、(XXXIb)、(XXXII)、(XXXIIa)および(XXXIIb)で表されるメチン色素の使用量は、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-8}$ モルである。

【0223】本発明において、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(XX)、(XXI)、(XXX)、(XXXI)、(XXXIa)、(XXXIb)、(XXXII)、(XXXIIa)および(XXXIIb)で表されるメチン色素以外にも他の増感色素を用いてもよい。増感色素の組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0224】本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、ハロゲン化銀粒子としては塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、塩ヨウ臭化銀等のいずれも用いることができる。

【0225】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの)は $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。またそれらの粒子サイズ分布は変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下のいわゆる単分散なものが好ましい。このとき広いラチチュードを得る目的で、上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0226】写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、八面体、あるいは十四面体のような規則的な結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な結晶形を有するもの、あるいはこれらの混合したものからなっていてもよい。本発明においては、これらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有

するのよい。またこれ以外にも平均アスペクト比（円換算直径／厚み）が5以上、好ましくは8以上の平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を越えるような乳剤も好ましく用いることができる。

【0227】本発明に用いる乳剤は、P.Glafkides著「Chimie et Physique Photographique」(Paul Monte社刊、1967年)、G.F.Duffin著「Photographic Emulsion Chemistry」(Focal Press社刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著「Making and coating Photographic Emulsion」(Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれの方法でもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方式としては、片側混合法、同時混合法、およびそれらの組み合わせなどのいずれの方法を用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0228】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、カルコゲン増感剤を用いた化学増感（具体的には不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、あるいはセレン化合物によるセレン増感、テルル化合物によるテルル増感が挙げられる）、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感などを単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄～第22

項目

1) 層構成	第146頁34行目～第147頁25行目
2) ハロゲン化銀乳剤	第147頁26行目～第148頁12行目
3) イエローカプラー	第137頁35行目～第146頁33行目、第14 9頁21行目～23行目
4) マゼンタカプラー	第149頁24行目～28行目；欧州特許第421 453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
5) シアンカプラー	第149頁29行目～33行目；欧州特許第432 804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
6) ポリマーカプラー	第149頁34行目～38行目；欧州特許第435 334A2号の第113頁39行目～第123頁37 行目
7) カラードカプラー	第53頁42行目～第137頁34行目、第149 頁39行目～45行目
8) その他の機能性 カプラー	第7頁1行目～第53頁41行目；第149頁46 行目～第150頁3行目；欧州特許第435334 A2号の第3頁1行目～第29頁50行目
9) 防腐剤	第150頁25行目～28行目
10) ホルマリン	第149頁15行目～17行目

頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0229】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれらの前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。さらにEP0447647号に記載されたアリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子求引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0230】本発明により調製されたハロゲン化銀乳剤はカラー写真感光材料および黑白写真感光材料のいずれにも用いることができる。カラー写真感光材料としては特にカラーベーパー、カラー撮影用フィルム、カラーリバーサルフィルム、黑白写真感光材料としてはX-レイ用フィルム、一般撮影用フィルム、印刷感材用フィルム等を挙げることができる。好ましくはカラー写真感光材料である。

【0231】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)、同37038(1995年)に記載されたものを用いることができる。

【0232】これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436938A2号の下記の箇所および下記に引用の特許に記載されている。

【0233】

該当箇所

スカベンジャー

1 1) その他の添加剤	第153頁38行目～47行目；歐州特許第421 453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目
1 2) 分散方法	第150頁4行目～24行目
1 3) 支持体	第150頁32行目～34行目
1 4) 膜厚・膜物性	第150頁35行目～49行目
1 5) 発色現像工程	第150頁50行目～第151頁47行目
1 6) 脱銀工程	第151頁48行目～第152頁53行目
1 7) 自動現像機	第152頁54行目～第153頁2行目
1 8) 水洗・安定工程	第153頁3行目～37行目

【0234】本発明に関わる感光材料では、イラジエーションやハレーションを防止する、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層を着色することも好ましく行われる。このような着色物質として使用できる水溶性染料としては、EP0337490A号明細書の第27-76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）が挙げられる。このような着色は、着色物質の添加位置に関わらず着色物質が拡散し、感光材料構成層全体にわたる。

【0235】シアン、マゼンタまたはイエローカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（または不存在下で）ローラブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶解して親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができ。好ましく用いることができる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0236】本発明に関わる感光材料には、カプラーとともにEP0277589A2号明細書に記載のような色像保存性改良化合物を使用することが好ましい。特にピラゾロアゾールカプラーやピロロトリアゾールカプラーとの併用が好ましい。すなわち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性かつ実質的に無色の化合物を生成する前記特許明細書中の化合物および/または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性かつ実質的に無色の化合物を生成する前記特許明細書中の化合物を単独または同時に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーとの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

【0237】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

【0238】実施例1

（メチル色素S-76の合成）5-ブロモ-2-メチルチエノ[3,2-d]チアゾールは、3-アセチルアミノ-2,5-ジブロモチオフェン（J. Am. Chem. Soc, 1954, 76, 2447の記載に従い合成）をトルエン中五硫化リンとともに加熱還流することにより、収率34%を得た。5-ブロモ-2-メチルチエノ[3,2-d]チアゾール2.58gと1,3-ブロバンサルトン1.61g、アニソール6.4mlを混合し、150°Cで3時間加熱攪拌した。冷却後、黒色沈殿をアセトンで洗浄し、上澄みをデカンテーションで除いた後に、4-(ラ-クロロ-2-スルホブチルチオ-3-ベンゾチアゾリオ)ブタンスルホナート5.21gとアセトニトリル5mlを加え、100°Cで加熱攪拌した。トリエチルアミン7.7mlを添加し、1.5時間加熱還流すると黄色沈殿を生じた。氷冷して沈殿を沪別し、アセトニトリルで洗浄して黄色粉末2.27gを得た。メタノール150mlに溶解し、溶媒を留去濃縮することによりS-76の粉末1.34gを得た。¹H-NMR、FAB-MS、元素分析により構造を確認した。 $\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH}) = 435.7 \text{ nm} (\epsilon 7.1 \times 10^4)$ 。

【0239】実施例2

（メチル色素S-31の合成）5-ブロモ-2-メチルチエノ[3,2-d]チアゾール1.47gと1,3-ブロバンサルトン0.93g、アニソール3.7mlを混合し、150°Cで3時間加熱攪拌した。冷却後、黒色沈殿をアセトンで洗浄し、上澄みをデカンテーションで除いた後に、3-[5-クロロ-2-(2-エトキシ-1-ブチニル)-3-ベンゾチアゾリオ]ブタンスルホナート3.28gとジメチルスルホキシド4.5mlを加え、室温で攪拌した。1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン2.4mlを添加し、30分間攪拌した後、酢酸6ml、酢酸エチル600mlを加えると赤色沈殿を生じた。カラムクロマトグラフィーで精製し、メタノール溶液に酢酸カリウム1.0gを加えて溶媒を留去濃縮することによりS-31の緑色粉末1.03gを得た。¹H-NMR、FAB-MS、元素分析により構造を確認した。 $\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH}) = 524.3 \text{ nm} (\epsilon 7.8 \times 10^4)$ 。

【0240】実施例3

（メチル色素S-85の合成）ラ-ブロモ-2-メチル

チエノ[2, 3-d]チアゾールは、2-メチルチエノ[2, 3-d]チアゾール (J. Heterocyclic Chem., 1983, 20, 113の記載に従って合成) に、酢酸溶媒中酢酸ナトリウム存在下で臭素を滴下することにより、収率96%で得た。5-プロモ-2-メチルチエノ[2, 3-d]チアゾール9.37gとメタンスルホニルカルバモイルメチルプロミド10.37g、クメン12m1を混合し、150°Cで5時間加熱攪拌した。80°Cに下げてアセトンを加え1時間還流し、冷却後に灰色沈殿を沪別、アセトンで洗浄し、5-プロモ-3-メタンスルホニルカルバモイルメチル-2-メチルチエノ[2, 3-d]チアゾリウムプロミドの粉末18.45gを得た。上記化合物1.80gと4-(5-クロロ-2-スルホプロピル)オキサゾリオプロパンスルホナート1.78g、アセトニトリル16m1を加え、40°Cで加熱攪拌した。トリエチルアミン2m1を添加し、1時間加熱すると黄色沈殿を生じた。氷冷して沈殿を沪別し、アセトニトリルで洗浄して黄色粉末1.61gを得た。メタノール20m1、水20m1とトリエチルアミン1m1の混合溶媒に溶解し、酢酸3m1を加えると沈殿が生じ、これを沪別しアセトン洗浄することによりS-85の粉末1.24gを得た。¹H-NMR、FAB-MS、元素分析により構造を確認した。 $\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH}) = 445.8 \text{ nm} (\epsilon 7.1 \times 10^4)$ 。

【0241】実施例4

(メチン色素S-96の合成) 5-クロロ-2-メチルチエノ[2, 3-d]チアゾールは、前述の2-メチルチエノ[2, 3-d]チアゾールに、ジクロロメタン溶媒中トリクロロイソシアヌル酸を作用させることにより、収率98%で得た。5-クロロ-2-メチルチエノ[2, 3-d]チアゾール15.2gとプロモ酢酸13.3g、クメン24m1を混合し、外温135°Cで8時間加熱攪拌した。冷却後、反応溶液にアセトン100m1を加え、析出した結晶を吸引ろ過でろ別し、アセトン50m1で洗浄した後、減圧乾燥し黄色粉末の3-カルボキシメチル-5-クロロ-2-メチルチエノ[2, 3-d]チアゾリウム=プロミド(A)を15.6gを得た。この(A)を7.4g、3-[5-クロロ-2-(2-エトキシ-1-ブテニル)-3-ベンゾオキサゾリオ]プロパンスルホナート18.5g、ベンジルアルコール70m1を加え、室温で攪拌した。次に、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン10.1m1を添加し、外温50°Cで20分間攪拌した後、酢酸エチルを1000m1加え、上澄みをデカンテーションで除いた後に、残渣を得た。この残渣をメタノールに溶かし、セファデックスカラムクロマトグラフィーにより精製した。さらに、精製物をメタノール150m1に溶かし、酢酸カリウムを3g加え、10分間加熱還流し放冷後、析出した結晶を吸引ろ過によりろ別した。得られた粉末に、メタノール300m1を加え、5

0分間加熱還流した後に、溶媒を100m1留去濃縮し、放冷後得られた結晶を吸引ろ過によりろ別し、メタノール50m1で洗浄した後に減圧乾燥を行い、S-96の橙色粉末2.65gを得た。¹H-NMR、FAB-MS、元素分析により構造を確認した。 $\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH}) = 535 \text{ nm} (\epsilon 8.3 \times 10^4)$ 。

【0242】実施例5

(メチン色素S-97の合成) 実施例15において、3-[5-クロロ-2-(2-エトキシ-1-ブテニル)-3-ベンゾオキサゾリオ]プロパンスルホナートのかわりに、3-[5-フルオロ-2-(2-エトキシ-1-ブテニル)-3-ベンゾオキサゾリオ]プロパンスルホナートを用いた以外は、実施例4と同様にして合成を行うことにより、S-97の橙色粉末を得た。¹H-NMR、FAB-MS、元素分析により構造を確認した。 $\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH}) = 534 \text{ nm} (\epsilon 8.2 \times 10^4)$ 。

【0243】実施例6

(メチン色素S-122の合成)

・2-アセチル-3-ヒドロキシチオフェンの合成
Synth. Commun. 1996, 26, 1083の記載に従い、クロロアセトンとアセチレンジカルボン酸ジメチル、水硫化ナトリウムを原料として2-アセチル-3-ヒドロキシチオフェン-5-カルボン酸メチルを合成した(収率60%)。これを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解した後、銅-キノリンで加熱し脱炭酸することによって、目的とする2-アセチル-3-ヒドロキシチオフェンを得た(収率58%)。

・2-メチルチエノ[2, 3-d]オキサゾールの合成
Arch. Pharm. (Weinheim) 1987, 320, 837の記載に従い、2-アセチル-3-ヒドロキシチオフェンとヒドロキシルアミンでオキシムを調製し(収率88%)、さらに無水酢酸でアセチル化した(収率69%)。このオキシムアセテートをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、室温で水素化ナトリウムで処理することによって、目的とする2-メチルチエノ[2, 3-d]オキサゾールを得た(収率57%)。

・5-プロモ-2-メチルチエノ[2, 3-d]オキサゾールの合成

酢酸溶媒24m1に酢酸ナトリウム1.4gおよび2-メチルチエノ[2, 3-d]オキサゾール2gを溶解し、室温で攪拌しながら臭素15.8m1の酢酸7.2m1溶液を滴下した。室温で2.5時間攪拌した後に、反応溶液を水150m1に加え、さらに室温で2時間攪拌した。析出した結晶を吸引ろ過でろ別し、減圧乾燥を行い、淡黄色粉末の5-プロモ-2-メチルチエノ[2, 3-d]オキサゾール1.7gを得た(収率54%)。

・メチン色素S-122の合成

5-プロモ-2-メチルチエノ[2, 3-d]オキサゾール1.53g(7ミリモル)と1,3-プロパンサル

トン0.94g (7.7ミリモル) を130°Cで6時間加熱攪拌した。放冷した後、これに3-[5-クロロ-2-(3-スルホプロピル)チオ-1-ベンゾチアゾリオ]プロパンスルホナート3.1g (7ミリモル)、ジメチルスルホキシド5m1、アセトニトリル5m1を加え60°Cで攪拌しながらトリエチルアミン3.9m1 (28ミリモル) を加えて1時間攪拌を続けた。溶液を濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的とする色素S-122を得た。収量0.51g、収率10%。λ_{max}(MeOH)=428.6nm。

【0244】実施例7

(メチン色素S-125の合成)

・2-メチルピロロ[3,2-d]チアゾールの合成
J. Heterocyclic Chem. 1979, 16, 1563の記載に従い、1,3-ジクロロアセトンとチオアセトアミドを原料として4-クロロメチル-2-メチルチアゾールを合成し、希硫酸で4-ヒドロキシメチル体に変換した後、二酸化マンガン酸化により4-ホルミル体に導いた(ここまで収率62%)。これにナトリウムエトキシド存在下アジド酢酸エチルを作用させ、さらにキシレン中で加熱して、5-エトキシカルボニル-2-メチルピロロ[3,2-d]チアゾールを得た(収率31%)。次にこれをSynth. Commun. 1992, 2077の記載に従い水酸化ナトリウムで加水分解し、ジフェニルメタン中で230°C、3.5時間加熱することによって、脱炭酸した目的とする2-メチルピロロ[3,2-d]チアゾールを得た(収率63%)。

・メチン色素S-125の合成

2-メチルピロロ[3,2-d]チアゾール0.70g (5ミリモル)と1,3-プロパンサルトン0.67g (5.5ミリモル)を130°Cで6時間加熱攪拌した。放冷後、析出した結晶を沪過してアセトンで洗浄することにより、3-[2-メチル-1-ピロロ[3,2-d]チアゾリオ]プロパンスルホナート1.2gを得た(収率92%)。同四級塩0.26g (1ミリモル)に3-[5-クロロ-2-(3-スルホプロピル)チオ-1-ベンゾチアゾリオ]プロパンスルホナート0.45g (1ミリモル)、ジメチルスルホキシド2m1、アセトニトリル2m1を加え50°Cで攪拌しながらトリエチルアミン0.56m1 (4ミリモル)を加えて1時間攪拌を続けた。溶液を濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的とするメチン色素S-125を得た。収量0.10g、収率15%。λ_{max}(MeOH)=447.5nm。

【0245】実施例8

(試料101の作製)下塗りを施した厚み127μmの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101とした。数字はm²当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0246】第1層: ハレーション防止層		
黒色コロイド銀	0.28g	
ゼラチン	2.20g	
紫外線吸収剤U-1	0.27g	
紫外線吸収剤U-3	0.08g	
紫外線吸収剤U-4	0.08g	
高沸点有機溶媒O i 1-1	0.29g	
カプラーC-9	0.12mg	
【0247】第2層: 中間層		
ゼラチン	0.38g	
化合物C p d-K	5.0mg	
紫外線吸収剤U-2	3.0mg	
高沸点有機溶媒O i 1-3	0.06g	
染料D-4	10.0mg	
【0248】第3層: 中間層		
黄色コロイド銀	銀量 0.007g	
ゼラチン	0.40g	
【0249】第4層: 第1赤感性乳剤層		
乳剤A	銀量 0.55g	
乳剤B	銀量 0.23g	
表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤(平均粒径0.11μm) 0.07g		
ゼラチン	1.11g	
カプラーC-1	0.04g	
カプラーC-2	0.09g	
化合物C p d-A	1.0mg	
化合物C p d-E	0.14g	
化合物C p d-K	2.0mg	
化合物C p d-H	4.4mg	
高沸点有機溶媒O i 1-2	0.09g	
【0250】第5層: 第2赤感性乳剤層		
乳剤C	銀量 0.14g	
乳剤D	銀量 0.28g	
ゼラチン	0.65g	
カプラーC-1	0.05g	
カプラーC-2	0.11g	
化合物C p d-E	0.10g	
高沸点有機溶媒O i 1-2	0.09g	
【0251】第6層: 第3赤感性乳剤層		
乳剤E	銀量 0.50g	
ゼラチン	1.56g	
カプラーC-3	0.63g	
化合物C p d-E	0.11g	
添加物P-1	0.16g	
高沸点有機溶媒O i 1-2	0.04g	
【0252】第7層: 中間層		
ゼラチン	0.50g	
化合物C p d-D	0.04g	
高沸点有機溶媒O i 1-3	0.08g	
第8層: 中間層		

黄色コロイド銀	銀量	0.01 g	化合物C p d - K	0.03mg
ゼラチン		1.56 g	【0258】第14層：第2青感性乳剤層	
化合物C p d - A		0.12 g	乳剤M	銀量 0.06 g
化合物C p d - I		0.04mg	乳剤N	銀量 0.10 g
化合物C p d - J		0.07 g	ゼラチン	0.75 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 3		0.15 g	カプラーC - 5	0.35 g
【0253】第9層：第1緑感性乳剤層			カプラーC - 6	5.00 g
乳剤F	銀量	0.42 g	カプラーC - 10	0.30 g
乳剤G	銀量	0.38 g	化合物C p d - E	0.04 g
乳剤H	銀量	0.32 g	【0259】第15層：第3青感性乳剤層	
表面をかぶらせたコア／シェル型微粒子臭化銀乳剤（平均粒径0.11μm）銀量 0.08 g			乳剤O	銀量 0.20 g
ゼラチン		1.53 g	乳剤P	銀量 0.02 g
カプラーC - 7		0.07 g	ゼラチン	2.40 g
カプラーC - 8		0.17 g	カプラーC - 6	0.09 g
化合物C p d - B		0.30mg	カプラーC - 10	0.90 g
化合物C p d - C		2.00ng	化合物C p d - E	0.09 g
化合物C p d - K		3.0mg	化合物C p d - M	0.05mg
ポリマーラテックスP - 2		0.02 g	高沸点有機溶媒O i 1 - 2	0.40 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 2		0.10 g	添加物P - 2	0.10 g
【0254】第10層：第2緑感性乳剤層			【0260】第16層：第1保護層	
乳剤I	銀量	0.16 g	ゼラチン	1.30 g
乳剤J	銀量	0.34 g	紫外線吸収剤U - 1	0.10 g
ゼラチン		0.75 g	紫外線吸収剤U - 2	0.03 g
カプラーC - 4		0.20 g	紫外線吸収剤U - 5	0.20 g
化合物C p d - B		0.03 g	化合物C p d - F	0.40 g
ポリマーラテックスP - 2		0.01 g	化合物C p d - J	0.06 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 2		0.01 g	染料D - 1	0.01 g
【0255】第11層：第3緑感性乳剤層			染料D - 2	0.01 g
乳剤K	銀量	0.44 g	染料D - 3	0.01 g
ゼラチン		0.91 g	染料D - 5	0.01 g
カプラーC - 4		0.34 g	高沸点有機溶媒O i 1 - 2	0.37 g
化合物C p d - B		0.06 g	【0261】第17層：第2保護層	
ポリマーラテックスP - 2		0.01 g	微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06μm、Ag I含量 1 モル%）銀量 0.05 g	
高沸点有機溶媒O i 1 - 2		0.02 g	ゼラチン	1.80 g
【0256】第12層：イエローフィルター層			化合物C p d - L	0.8mg
黄色コロイド銀	銀量	0.02 g	ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5μm）5.00 g	
ゼラチン		0.73 g	メチルメタクリレートとメタクリル酸の6 : 4の共重合体	
染料E - 1 の微結晶分散物		0.24 g	（平均粒径1.5μm）	0.10 g
化合物C p d - G		0.02 g	シリコーンオイルSO - 1	0.030 g
化合物C p d - J		0.04 g	界面活性剤W - 2	0.030 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 3		0.08 g	【0262】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F - 1 ~ F - 11を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H - 1 および塗布用、乳化用界面活性剤W - 1、W - 3、W - 4、W - 5、W - 6を添加した。さらに防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-ヒドロキシ安息香酸ブチルエステルを添加した。試料101	
ポリマーM - 1		0.23 g		
【0257】第13層：第1青感性乳剤層				
乳剤L	銀量	0.35 g		
ゼラチン		0.55 g		
カプラーC - 9		0.20 g		
カプラーC - 6		4.00 g		
カプラーC - 10		0.02 g		
化合物C p d - E		0.07 g		

に用いた感光性乳剤は、表1に示した。

【0263】

【表1】

乳剤	球相当粒径 (μ)	円相当 球の表面 積の 割合 (%)	金粒子 比	沃 度 (%)	増感色素		増感色素		増感色素	
					種類	添加量 (×10 ⁻⁴ mol/molAg)	種類	添加量 (×10 ⁻⁴ mol/molAg)	種類	添加量 (×10 ⁻⁴ mol/molAg)
A	0.20	16	1.6	4.0	Sen-1	8.1			Sen-3	0.3
B	0.25	15	3.0	4.0	Sen-1	8.9			Sen-3	0.3
C	0.22	14	2.5	4.0	Sen-1	8.8	Sen-2	0.2	Sen-3	0.2
D	0.35	10	9.6	4.0	Sen-1	9.8	Sen-2	0.3	Sen-3	0.2
E	0.49	16	5.0	2.0	Sen-1	6.7	Sen-2	0.5	Sen-3	0.2
F	0.15	15	1.0	3.5	Sen-4	15.1	Sen-5	1.5		
G	0.23	14	1.9	3.5	Sen-4	10.4	Sen-5	2.0		
H	0.32	11	2.4	3.5	Sen-4	7.5	Sen-5	1.4		
I	0.28	11	4.5	3.3	Sen-4	7.7	Sen-5	1.4		
J	0.40	16	4.0	3.3	Sen-4	7.2	Sen-5	1.4		
K	0.59	20	5.9	2.8	Sen-4	6.4	Sen-5	1.2		
L	0.24	14	3.4	4.9	Sen-6	6.5	Sen-7	2.5		
M	0.30	10	3.0	4.6	Sen-6	6.2	Sen-7	2.0		
N	0.40	9	4.5	1.6	Sen-6	5.6	Sen-7	1.8		
O	0.60	15	5.5	1.0	Sen-6	4	Sen-7	1.5		
P	0.80	18	2.5	1.0	Sen-6	3.4	Sen-7	1.1		

【0264】注1) 上記乳剤は、いずれも金・硫黄・セレンを用いて化学増感された、沃臭化銀乳剤である。

注2) 上記乳剤は、いずれも増感色素を化学増感前に添加している。

注3) 上記乳剤には、化合物F-5、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14を適宜添加している。

注4) 乳剤A、B、I、Jは主平面が(100)、その他は主平面が(111)の3重構造平板粒子である。

注5) 乳剤A、B、E、F、I、Pは表面感度よりも内部感度の方が高い乳剤である。

注6) 乳剤E、I、Pは化学増感後塩化銀をエピタキシャル成長させた粒子である。

注7) 乳剤A、E、Fを除く粒子には1粒子あたり50本以上の転位が透過型電子顕微鏡にて観察される粒子である。

【0265】(有機固体分散染料の分散物の調製) 染料E-1を以下の方法で分散した。すなわち、水30%含む染料のウェットケーキ1400gに水およびW-4を70g加えて攪拌し、染料濃度30%のスラリーとした。次に、アイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビースを1700ml充填

し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.51/m inで8時間粉碎した。ビーズを沪過して除き、安定化のために90°Cで10時間加熱した後、水とゼラチンを加えて染料濃度3%に希釈した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.4μmであり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差×100/平均粒径)は18%であった。

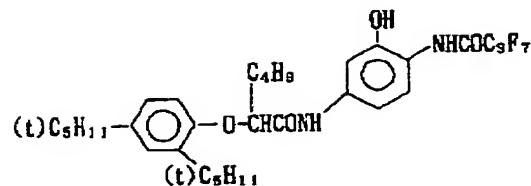
【0266】(試料100、102~130の作製) 試料101において用いられる乳剤の増感色素Sen-2またはSen-7を表2および表3のように当モルで置き換えることで試料102~130、また両者の色素を抜くことで色素ブランク試料100を作製した。このように得られた試料片を1/100秒の露光時間、20CMSの露光量でグレーウェッジを通して白色露光した後、下記に示す処理工程により処理し、センシトメーターを行った。さらに処理後の試料片のステインのイエロー濃度およびマゼンタ濃度から色素ブランク試料100のイエローステインおよびマゼンタステインの濃度を差し引き、残色を評価した。ステイン濃度はX-RITE社製濃度測定器、ステータスAで測定した。

【0267】

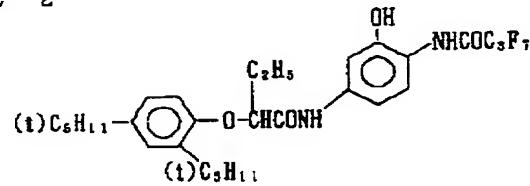
【化67】

(65) 月2002-23295 (P2002-2) 繼

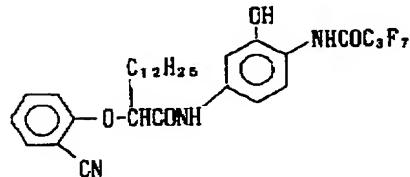
C-1



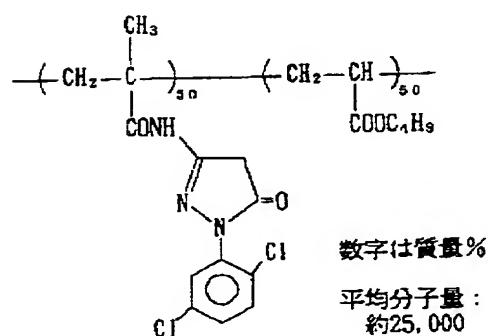
C-2



C-3



C-4

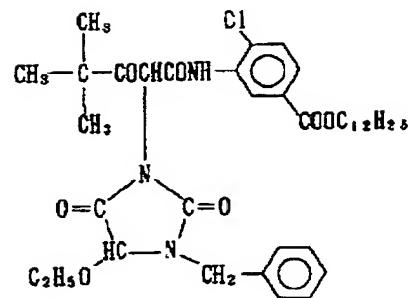


【0268】

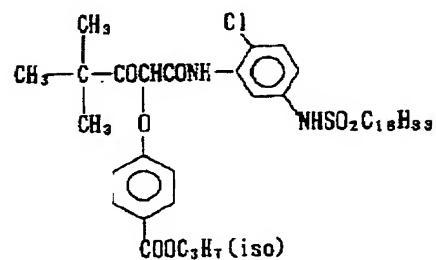
【化68】

(66) 2002-23295 (P2002-2 A)

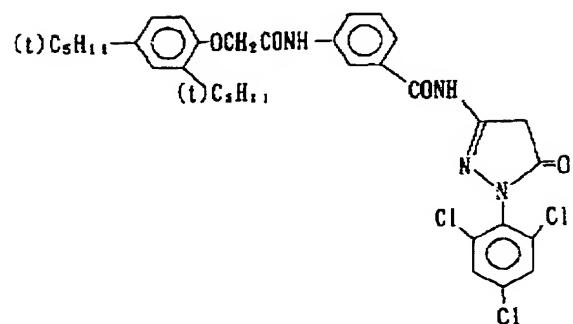
C - 5



C - 6



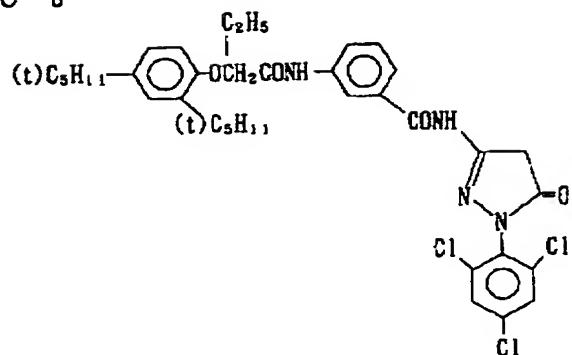
C - 7



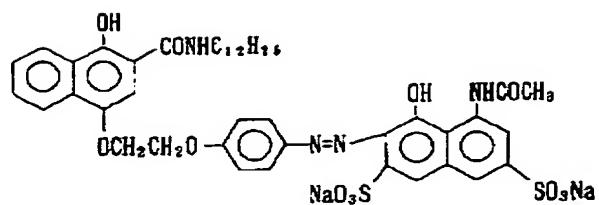
【0269】

【化69】

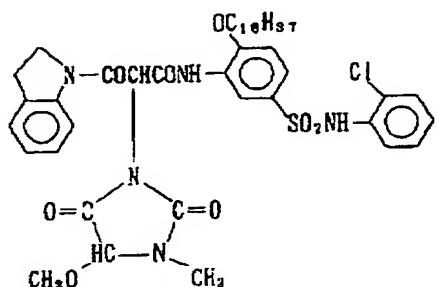
C - 8



C - 9



C - 10



【0270】

【化70】

(68) 2002-23295 (P2002-2A)

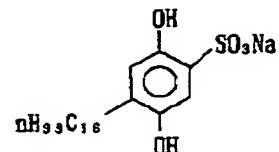
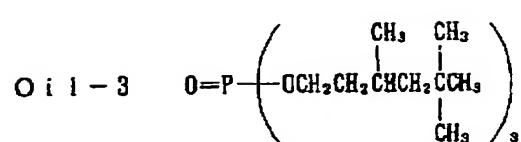
O i l - 1 フタル酸ジブチル

【0271】

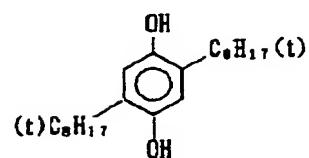
O i l - 2 リン酸トリクレジル

【化71】

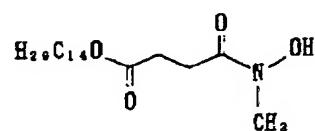
C p d - D



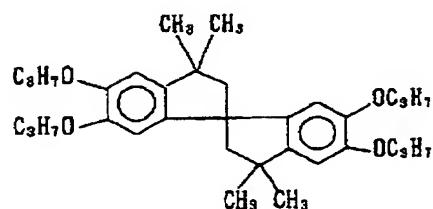
C p d - A



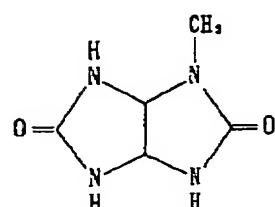
C p d - E



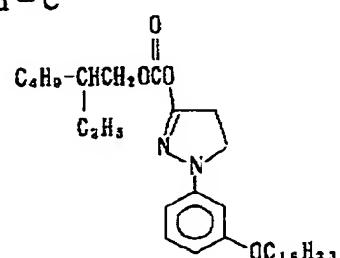
C p d - B



C p d - F



C p d - C

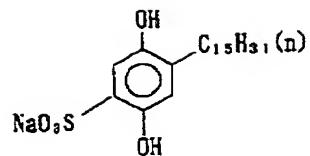


【0272】

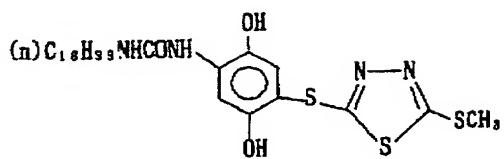
【化72】

(69) 2002-23295 (P2002-20A)

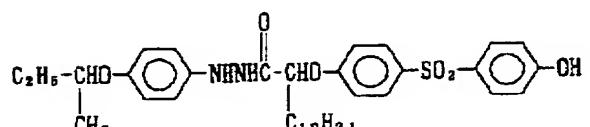
C p d - G



C p d - H



C p d - I

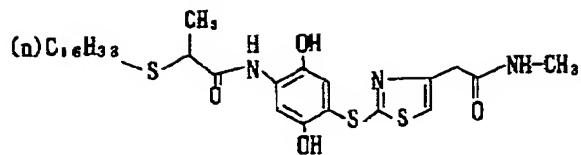


【0273】

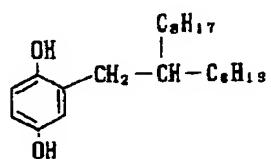
【化73】

(70) 月2002-23295 (P2002-2停續)

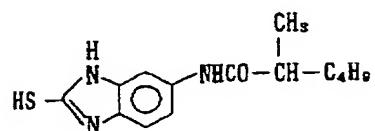
C p d - K



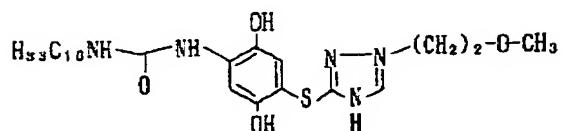
C p d - J



C p d - L



C p d - M

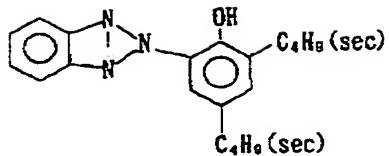


【0274】

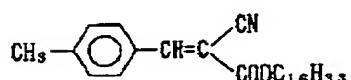
【化74】

U-1

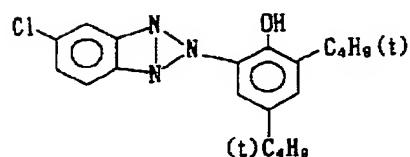
【0275】
【化75】



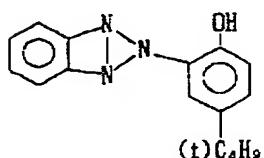
U-2



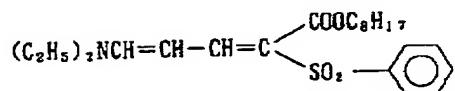
U-3



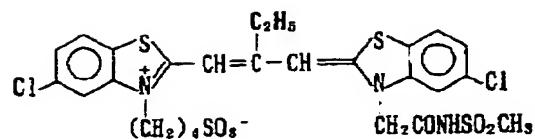
U-4



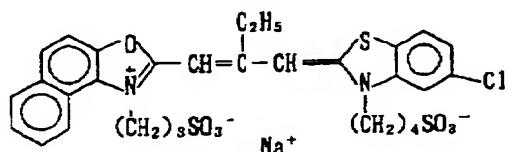
U-5



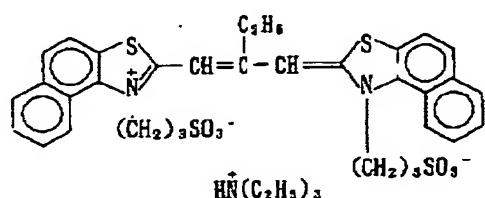
Sen-1



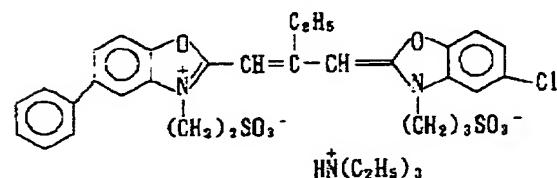
Sen-2



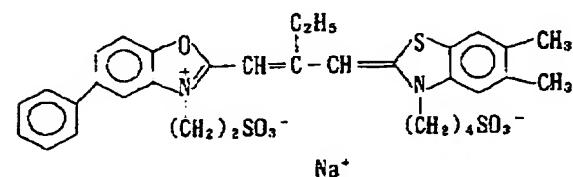
Sen-3



Sen-4



Sen-5

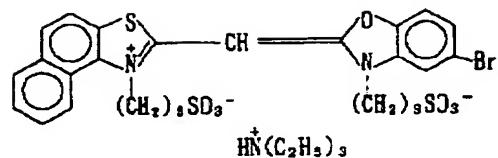


【0276】

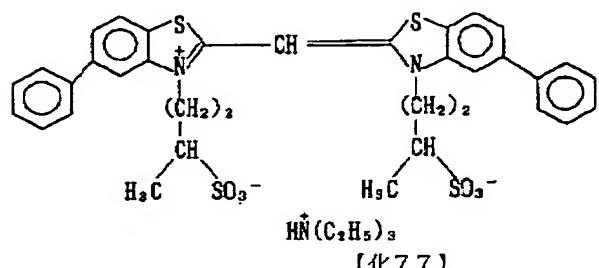
【化76】

(73) 2002-23295 (P2002-2"KA)

Sen-6



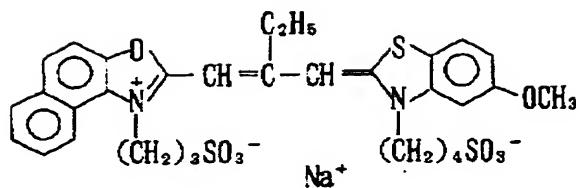
Sen-7



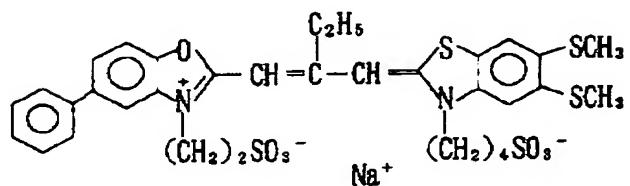
【0277】

【化77】

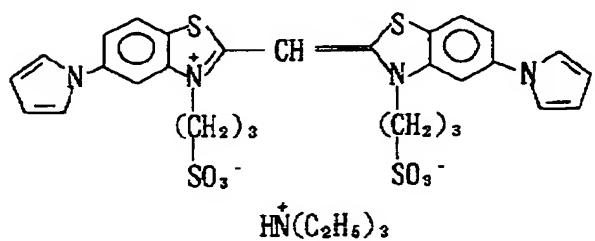
Sen-10



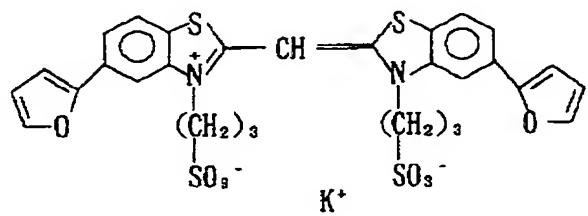
Sen-11



Sen-12



Sen-13

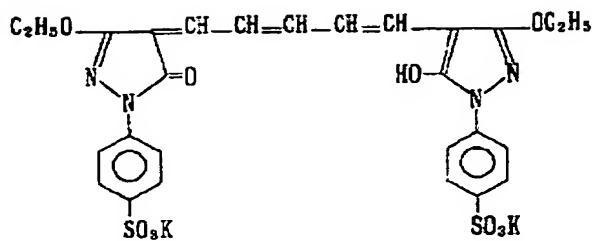


【0278】

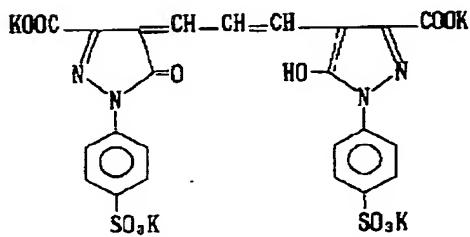
【化78】

(75) 2002-23295 (P2002-2A)

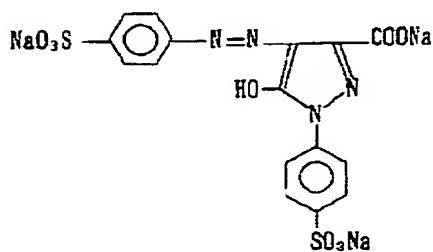
D-1



D-2



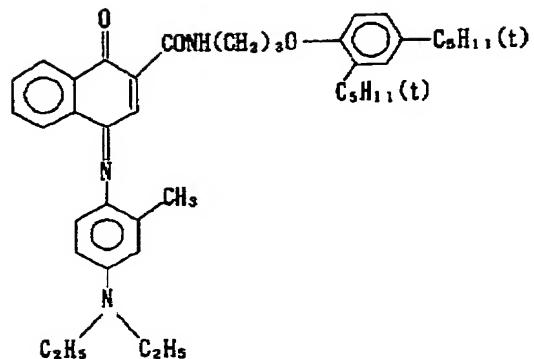
D-3



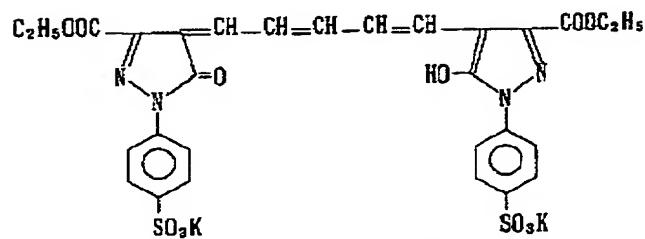
【0279】

【化79】

D-4



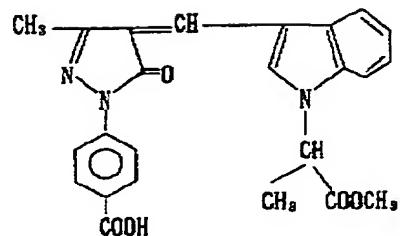
D-5



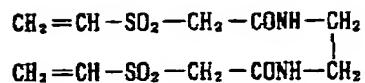
【0280】

【化80】

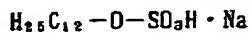
E-1



H-1

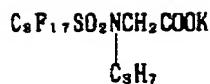


W-1

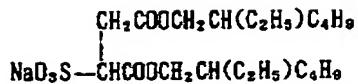


(77)月2002-23295 (P2002-2 織)

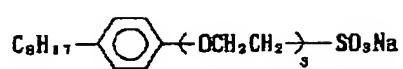
W-2



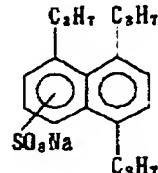
W-3



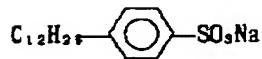
W-4



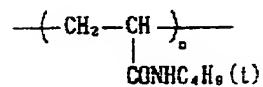
W-5



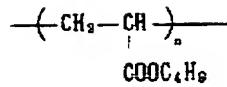
W-6



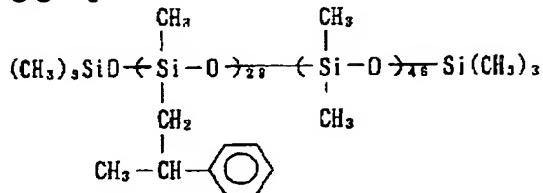
P-1



M-1



SO-1



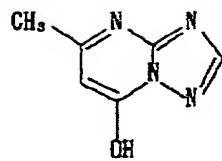
P-2 ポリブチルアクリレート／アクリル酸の95:5共重合体

【0282】

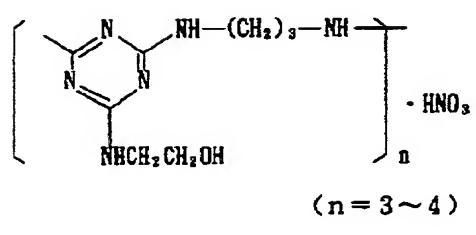
【化82】

(78) 2002-23295 (P2002-2A)

F - 1

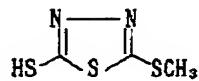


F - 2

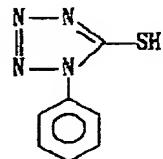


(n = 3 ~ 4)

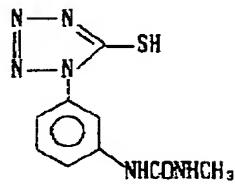
F - 3



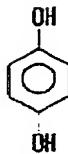
F - 4



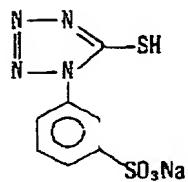
F - 5



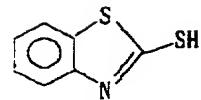
F - 6



F - 7



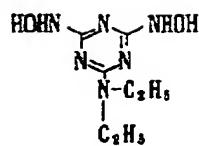
F - 8



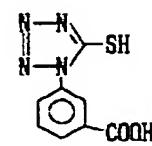
【0283】

【化83】

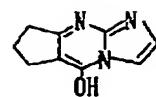
F-9



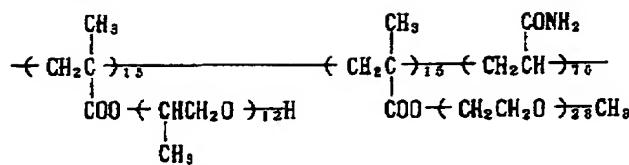
F-10



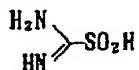
F-11



F-12



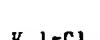
F-13



【0284】

(処理)

F-14



【0285】各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	1.5g	1.5g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリ ウム塩	2.0g	2.0g
亜硫酸ナトリウム	30g	30g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20g	20g
炭酸カリウム	15g	20g
重炭酸ナトリウム	12g	15g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ メチル-3-ピラゾリドン	1.5g	2.0g
臭化カリウム	2.5g	1.4g
チオシアン酸カリウム	1.2g	1.2g
ヨウ化カリウム	2.0mg	-
ジエチレングリコール	13g	15g

(80) 2002-23295 (P2002-2CA)

水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	9.60	9.60

pHは硫酸または水酸化カリウムで調整した。

【0286】

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	3.0g	タンク液に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0g	
p-アミノフェノール	0.1g	
水酸化ナトリウム	8g	
氷酢酸	15ミリットル	
水を加えて	1000ミリットル	
pH	6.00	

pHは酢酸または水酸化ナトリウムで調整した。

【0287】

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	2.0g	2.0g
亜硫酸ナトリウム	7.0g	7.0g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36g	36g
臭化カリウム	1.0g	—
ヨウ化カリウム	90mg	—
水酸化ナトリウム	3.0g	3.0g
シトラジン酸	1.5g	1.5g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル-4-アミノアニリン ・3/2硫酸・1水塩	11g	11g
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	1.0g	1.0g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	11.80	12.00

pHは硫酸または水酸化カリウムで調整した。

【0288】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩 ・2水塩	8.0g	8.0g
亜硫酸ナトリウム	6.0g	8.0g
1-チオグリセロール	0.4g	0.4g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム 付加物	30g	35g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	6.30	6.10

pHは酢酸または水酸化ナトリウムで調整した。

【0289】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩 ・2水塩	2.0g	4.0g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモ ニウム・2水塩	120g	240g
臭化カリウム	100g	200g
硝酸アンモニウム	10g	20g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	5.70	5.50

pHは硝酸または水酸化ナトリウムで調整した。

【0290】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
-------	--------	-------

(81) 月2002-23295 (P2002-2`丕織

チオ硫酸アンモニウム	80g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0g	"
重亜硫酸ナトリウム	5.0g	"
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.60	

pHは酢酸またはアンモニア水で調整した

【安定液】	【タンク液】	【補充液】
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02g	0.03g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェ		
ニルエーテル(平均重合度10)	0.3g	0.3g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1g	0.15g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

【0292】下記の表2および表3にセンシトメトリー

および残色の評価結果を示す。BL相対感度およびRL

相対感度は最低濃度から濃度1.0大なる相対露光量を

基に比較した。

【0293】

【表2】

表2

試料No.	乳剤L~Pの増感色素 Sen-7の置き換え	青感層相対感度	イエローステイン 濃度
100(プランク)	無添加	-	0(基準)
101(比較例)	Sen-7	100(基準)	0.073
102(比較例)	比較色素Sen-12	92	0.055
103(比較例)	比較色素Sen-13	109	0.088
104(本発明)	S-1	113	0.017
105(本発明)	S-2	144	0.028
106(本発明)	S-3	115	0.025
107(本発明)	S-5	115	0.015
108(本発明)	S-6	112	0.018
109(本発明)	S-7	116	0.012
110(本発明)	S-10	125	0.034
111(本発明)	S-15	111	0.020
112(本発明)	S-64	119	0.015
113(本発明)	S-66	124	0.012
114(本発明)	S-76	142	0.026
115(本発明)	S-78	133	0.018
116(本発明)	S-79	135	0.019
117(本発明)	S-80	140	0.022
118(本発明)	S-81	123	0.013
119(本発明)	S-84	127	0.016
120(本発明)	S-85	125	0.017

【0294】

【表3】

表3

試料No.	乳剤C～Eの増感色素 Sen-2の置き換え	赤感層相対感度	マゼンタステイン 濃度
100 (ブランク)	無添加	—	0 (基準)
101 (比較例)	Sen-2	100 (基準)	0.085
121 (比較例)	比較色素Sen-10	92	0.067
122 (比較例)	比較色素Sen-11	83	0.044
123 (本発明)	S-31	118	0.031
124 (本発明)	S-39	106	0.026
125 (本発明)	S-85	117	0.030
126 (本発明)	S-69	112	0.020
127 (本発明)	S-87	110	0.026
128 (本発明)	S-88	125	0.028
129 (本発明)	S-89	115	0.021
130 (本発明)	S-90	121	0.016

【0295】表2および表3の結果から明らかなように、本発明の化合物および乳剤を用いることで、残色が少なく、感度の高い感材が得られ、とりわけ一般式(VI I)または一般式(VIII)のメチン色素を用いた場合に優れた効果を与えることがわかる。このように本発明の構成を用いることで、初めて高感度と良好な残色が両立できることは明らかである。

【0296】実施例9

(種乳剤aの調製) KBr 0.017 g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン0.4 gを含む水溶液116.4 mlを35°Cに保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6 g) 水溶液とKBr水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン (2.1 g) 水溶液をトリプルジェット法で48秒間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-33 mVに保った。KBr水溶液を加え、銀電位を-66 mVとした後、60°Cに昇温した。平均分子量100000のコハク化ゼラチン21 gを添加した後、NaCl (5.1 g) 水溶液を添加した。AgNO₃ (206.3 g) 水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら61分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-44 mVに保った。脱塩した後、平均分子量10000のコハク化ゼラチンを加え、40°CでpH 5.8、pAg 8.8に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤1 kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを80 g含有し、平均円相当直径1.46 μm、円相当直径の変動係数28%、平均厚み0.046 μm、平均アスペクト比3.2の平板粒子であった。

【0297】(コアの形成) 上記種乳剤aを134 g、KBr 1.9 g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22 gを含む水溶液1200 mlを75°Cに保ち攪拌した。AgNO₃ (43.9 g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して2.5分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40 mVに保った。

【0298】(第1シェルの形成) 上記コア粒子の形成後、AgNO₃ (43.9 g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40 mVに保った。

【0299】(第2シェルの形成) 上記第1シェルの形成後、AgNO₃ (42.6 g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して17分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mVに保った。その後、55°Cに降温した。

【0300】(第3シェルの形成) 上記第2シェルの形成後、銀電位を-55 mVに調整し、AgNO₃ (7.1 g) 水溶液とKI (6.9 g) 水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して5分間に渡って添加した。

【0301】(第4シェルの形成) 上記第3シェルの形成後、AgNO₃ (66.4 g) 水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。途中で6塩化リジウムカリウムと黄血塩を添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して30 mVに保った。通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し、40°CでpH 5.8、pAg 8.8に調整した。この乳剤を乳剤bとした。乳剤bは平均円相当径3.3 μm、円相当径の変動係数21%、平均厚み0.090 μm、平均アスペクト比3.7の平板粒子であった。また、全投影面積の70%以上が円相当径3.3 μm以上で厚み0.090 μm以下の平板粒子により占められていた。

【0302】乳剤bを56°Cに昇温し、表4に記載の増感色素を1.1 × 10⁻³ mol/mmol Ag添加した後、C-5、チオシアニ酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレノ尿素を添加

し最適に化学増感を施し60分間攪拌した。但し、増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8質量部および硫酸ナトリウム3.2質量部をイオン交換水4.3部に溶解し、増感色素1.3質量部を添加し、60°Cの条件下でディゾルバー翼を用い2000 rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体

表4 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層	
乳剤b (使用色素は表5参照)	銀量 2.1×10^{-1} モル/m ²
下記のカプラーA, B, またはC	1.5×10^{-1} モル/m ²
トリクロレジルfosfate	1.10 g/m ²
ゼラチン	2.30 g/m ²
(2) 保護層	
ゼラチン	1.80 g/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩	0.08 g/m ²

【0305】

分散物を得た。

【0303】・塗布試料の作製

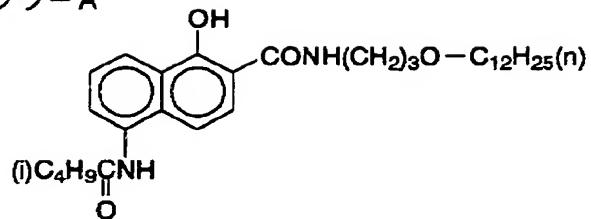
下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体に、表4に示すような乳剤層および保護層を塗布し、表5の試料201から214を作成した。

【0304】

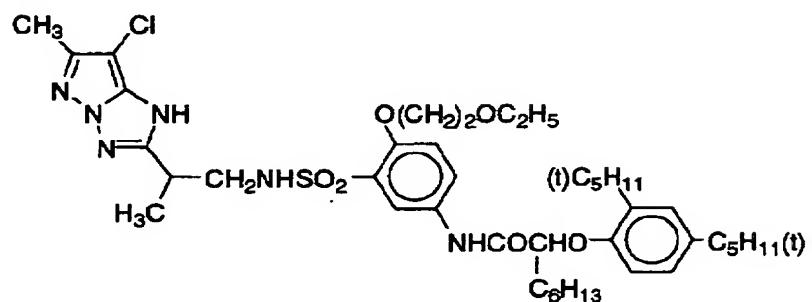
【表4】

【化84】

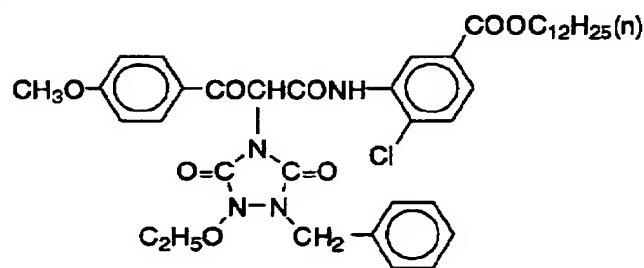
カプラーア



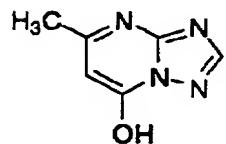
カプラーベー



カプラーセー



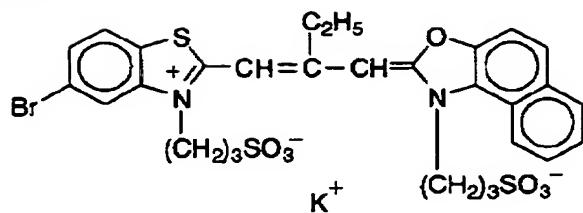
C-5



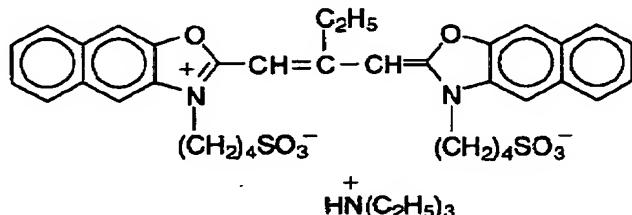
【0306】

【化85】

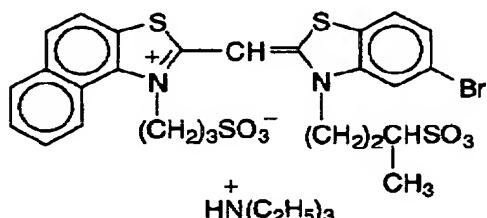
Sen-14



Sen-15



Sen-16



【0307】表9の試料にセンシトメトリー用露光（1／100秒）を与え、下記のカラー現像処理を行った。

処理方法

工程	処理時間	処理温度	補充量	タンク容量
発色現像	2分45秒	38°C	33ml	20リットル
涼白	6分30秒	38°C	25ml	40リットル
水洗	2分10秒	24°C	1200ml	20リットル
定着	4分20秒	38°C	25ml	30リットル
水洗(1)	1分05秒	24°C	(2)から(1)への 向流配管方式	10リットル
水洗(2)	1分00秒	24°C	1200ml	10リットル
安定	1分05秒	38°C	25ml	10リットル
乾燥	4分20秒	55°C		

補充量は35mm巾1m長さ当たり

次に、処理液の組成を記す。

【0309】

(発色現像液)	母液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0	3.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5 mg	—

ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルア ミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	10.05	10.05

【0310】

(漂白液)	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0	11.0
臭化アンモニウム	140.0	160.0
硝酸アンモニウム	30.0	35.0
アンモニア水(27%)	6.5ml	4.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.0	5.7

【0311】

(定着液)	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	0.5	0.7
亜硫酸ナトリウム	7.0	8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0	5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	170.0ml	200.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.7	6.6

【0312】

(安定液)	母液(g)	補充液(g)
ホルマリン(37%)	2.0ml	3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル(平均重合度10)	0.3	0.45
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	0.08
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	5.8~8.0	5.8~8.0

【0313】処理済みの試料を試料201から206は赤色フィルター、試料207から209は緑色フィルター、試料210から214は青色フィルターで濃度測定し、感度を評価した。感度はカブリ濃度より0.2高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、各試料の感度は試料201から206では試料201の値を100とした相対値、試料207から209では試料207の値を100とした相対値、試料210から214では試料210の値を100とした相対値で表した。なお試料206においてはほぼ605nm、試料213においてはほぼ487nmに極大を有するJ-会合体を各々の増感色素が形成し、いずれも吸収と同様な形の分光感度分布を示した。

【0314】さらに、増感色素の残色を評価するため、表5の試料を露光せず、上記と同様にカラー現像処理を行った試料(通常処理試料)と、十分に水洗を行ない(すなわち、処理方法において水洗(2)の時間を30分に変えた以外は同様の処理を行った)残存増感色素を完全に除去した試料(水洗処理試料)を準備した。なお、試料を露光していないため現像が起こらず、画像形

成色素が形成されなかった。

【0315】処理後、分光光度計により、試料の360~700nmの透過モードでスペクトルを記録した。次に、通常処理試料での増感色素の残存を評価するため、通常処理試料と水洗処理試料の差スペクトルをとった。この差スペクトルの吸収は、保持された色素の量、すなわち増感色素の残色を表している。試料201から206では、試料201のピーク波長の吸光度を100としたときの各試料のピーク波長の吸光度の相対値、試料207から209では、試料207のピーク波長の吸光度を100としたときの各試料のピーク波長の吸光度の相対値、試料210から214では、試料210のピーク波長の吸光度を100としたときの各試料のピーク波長の吸光度の相対値を表した。

【0316】さらに、下記のように圧力性試験を行った。上記の露光前の試料に対して、直径0.1mmの針に5g加重し、600mm/minの速度で移動させた(圧力処理)。露光することなく現像した試料の、圧力処理有無の部分の濃度差(圧力かぶりという)を10μmのアーチャー径を有するミクロ濃度計を用いて測定し

た。

【0317】各試料の感度、残色、圧力性の結果を表5に示す。

【0318】

【表5】

表5

試料	色素	カブラー	感度	残色	圧力かぶり	備考
201	Sen-14	A	100 (基準)	100 (基準)	0.225	比較
202	S-110	A	155	50	0.131	本発明
203	S-109	A	155	48	0.123	本発明
204	S-98	A	161	25	0.055	本発明
205	S-99	A	162	18	0.046	本発明
206	S-96	A	161	18	0.045	本発明
207	Sen-15	B	100 (基準)	100 (基準)	0.210	比較
208	S-111	B	153	35	0.105	本発明
209	S-108	B	155	19	0.041	本発明
210	Sen-16	C	100 (基準)	100 (基準)	0.225	比較
211	S-129	C	135	50	0.151	本発明
212	S-130	C	144	20	0.061	本発明
213	S-131	C	142	21	0.063	本発明
214	S-132	C	142	36	0.066	本発明

【0319】表5より、本発明の色素を含む試料は、比較の色素を含む試料に対して高感度であり、さらに残色が著しく少ないことが分かる。特にトリメチルシアニン色素において際立った感度向上が見られた。また、圧力性においても顕著に優れていることが分かる。

【0320】実施例10

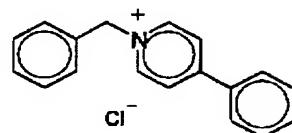
(1) 高塩化銀平板粒子(A)の調製) 水1.2リットル中に塩化ナトリウム1.0gおよび不活性ゼラチン2.5gを添加し27℃に保った容器中に攪拌しながら硝酸銀水溶液75ml(硝酸銀18gを含む)と塩化ナトリウム水溶液75ml(塩化ナトリウム6.2gおよび不活性ゼラチン0.75gを含む)をダブルジェット法により1分間で添加した。添加終了1分後に晶相制御剤1を0.92ミリモルを含む水溶液18.6mlを添加した。さらに1分後に10%酸化処理ゼラチン溶液450mlを添加した。次の28分間で反応容器の温度を55℃に昇温した後、27分間熟成した。熟成後、ベンジルチオ硫酸ナトリウムを2.35mg加えた後、加速された流量で32分間に硝酸銀水溶液(硝酸銀2.63gを含む)とNaCl水溶液(NaCl、9.6gおよびK₂IrCl₅、0.016mgを含む)を添加した。この間、同時に加速された流量(硝酸銀添加量に比例)で晶相制御剤1を2.63ミリモル添加した。次に、加速された流量で14分間に硝酸銀水溶液(硝酸銀7.1gを含む)とNaCl水溶液(NaCl、24.2g、KI、1.39gおよび黄血塩12mgを含む)を添加した。添加終了後、20分間で温度を75℃上昇させた

後、一定流量で一分間に硝酸銀水溶液(硝酸銀2.9gを含む)とKBr水溶液(KBr、2.25gを含む)を添加した。温度を40℃に降下させた後、通常のフロキュレーション法で水洗した。水洗後、不活性ゼラチン175gとフェノキシエタノール(35%)を34mlおよび蒸留水を700mlを添加した。さらに苛性ソーダと塩化ナトリウム水溶液でpH 6.2、pAg 7.5に調整した。得られた粒子(A)は全投影面積の9.9%以上が平板粒子であり、平均の円相当径は0.85μm、平均厚みは0.146μmであった。厚みの変動係数は16.8%であり、円相当径の変動係数は19.0%であった。

【0321】

【化86】

晶相制御剤1



【0322】(化学増感) 乳剤Aを60℃において、表6に記載の増感色素Sen-17、Sen-18、Sen-19、S-132およびS-78、ベンジルチオスルホン酸ナトリウム、チオシアニ酸ナトリウム、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカブテトラゾール、チオ硫酸ナトリウムおよび塩化金酸を用いて最適に化学増感した。

【0323】

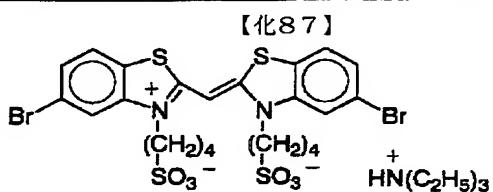
【表6】

表8

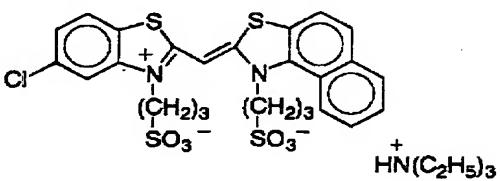
塗布試料	粒子	増感色素	増感色素添加量		備考
			モル比	燃量 (μJ/mJAg)	
301	A	Sen-17およびSen-18	1:1	8×10 ⁻⁴	比較
302	A	Sen-19およびSen-18	1:1	8×10 ⁻⁴	比較
303	A	Sen-19およびFS-132	1:1	8×10 ⁻⁴	本発明
304	A	Sen-19およびFS-78	1:1	8×10 ⁻⁴	本発明

【0324】

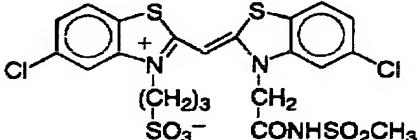
Sen-17



Sen-18



Sen-19



【0325】(塗布試料の調製と写真性および安定性の評価)紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の塗布試料を作成した。各写真構成層の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0326】塗布液調製

カプラー、色像安定剤、紫外線吸収剤を溶媒および酢酸エチルに溶解し、この液を界面活性剤を含む10質量%

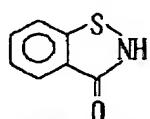
ゼラチン水溶液に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散させ、乳化分散物を調製した。前記乳化分散物と塩臭化銀乳剤とを混合溶解し、後記組成となるように塗布液を調製した。

【0327】各層のゼラチン硬化剤として、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンアトリウムを用いた。また、各層にAb-1、Ab-2およびAb-3を各々全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²および5.0mg/m²となるように添加した。

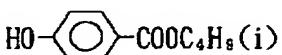
【0328】

【化88】

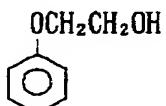
(Ab-1) 防腐剤



(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



【0329】各感光性乳剤層に用いた高塩化銀乳剤は以下である。

青感性乳剤層(表6参照)

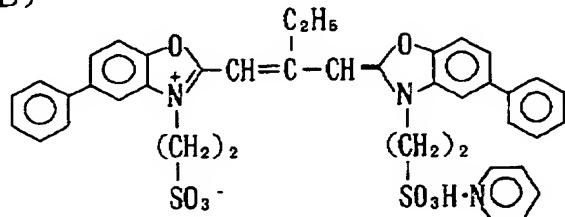
【0330】緑感性乳剤

塩臭化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.45μmの

大サイズ乳剤と0.35μmの小サイズ乳剤との1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズの変動係数は10%および8%。各サイズの乳剤とも臭化銀0.4モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)に増感色素Dを、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳

剤に対しては各々 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に
対しては各々 3.6×10^{-4} モル添加した。また、増感
色素Eを、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に
対しては各々 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対し

(増感色素D)

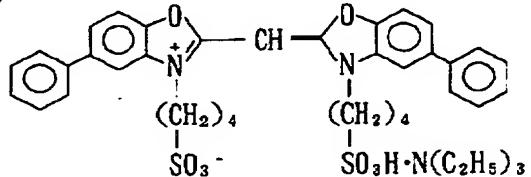


ては各々 2.8×10^{-4} モル添加した。

【0331】

【化89】

(増感色素E)



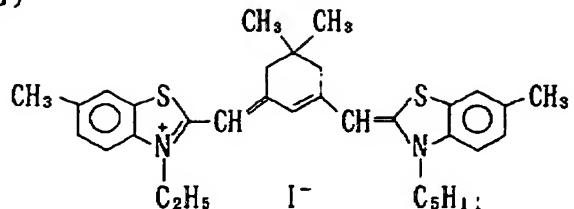
【0332】赤感光性乳剤層
塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ $0.40 \mu\text{m}$ の
大サイズ乳剤と $0.30 \mu\text{m}$ の小サイズ乳剤との $1:1$
混合物（銀モル比）。粒子サイズの変動係数は 0.09
と 0.11 。各サイズの乳剤とも臭化銀 0.5 モル%を
塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）
に増感色素GおよびHを、ハロゲン化銀1モルあたり、

大サイズ乳剤に対しては各々 9.0×10^{-5} モル、小サ
イズ乳剤に対しては各々 1.2×10^{-4} モル添加した。
さらに、以下の化合物Iをハロゲン化銀1モルあたり
 3.0×10^{-3} モル添加した。

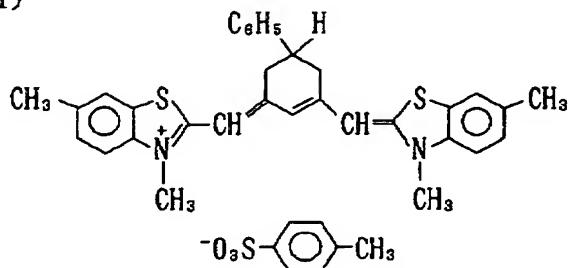
【0333】

【化90】

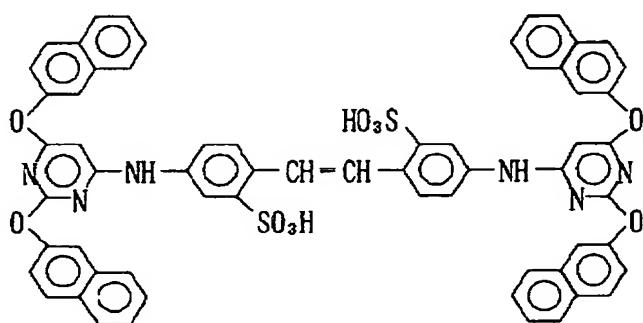
(増感色素G)



(増感色素H)



(化合物I)

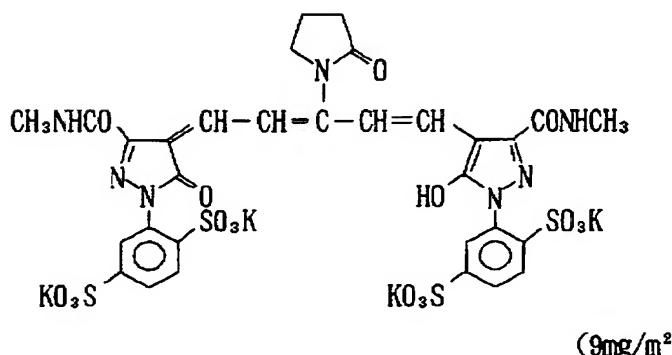
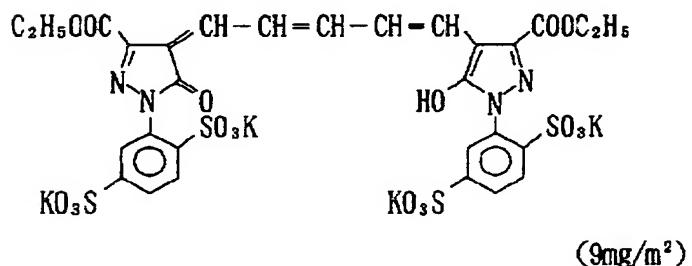
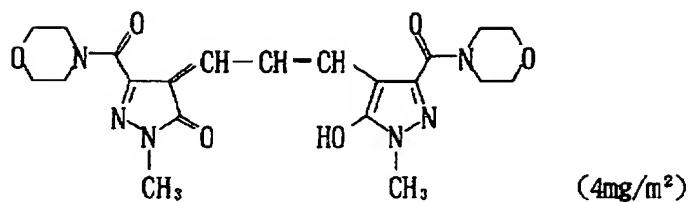
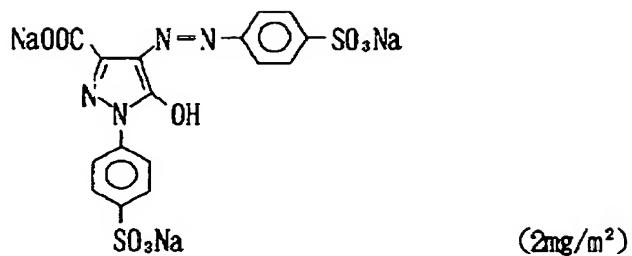


【0334】また、青感性、緑感性および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、各々ハロゲン化銀1モルあたり、 3×10^{-4} モル、 1×10^{-3} モルおよび 9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、各々 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 および 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1、3、3a、7-テトラアザインデンをハロゲン化銀1モルあたり、各々 1×10^{-4} モル、

2×10^{-4} モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体（質量比1:1、平均分子量200000~400000）を $C. 0.5 \text{ g/m}^2$ 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3、5-ジスルホン酸二ナトリウムを各々 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 および 1.8 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0335】

【化91】



【0336】(層構成) 以下に各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。乳剤の場合は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

〔第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂;

第一層 (赤感性乳剤層)

乳剤 (前述の赤感性乳剤)

ゼラチン

含有率 1.6 質量%、ZnO; 含有量 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス(4-メチルベンゾオキサゾリル)ステルベンを 1.3 mg/m²)、青味染料 (群青) を 9.6 mg/m² 含む】

【0337】

0.12

0.59

シアノカブラー (E x C - 1)	0. 13
シアノカブラー (E x C - 2)	0. 03
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 01
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 04
色像安定剤 (C p d - 15)	0. 19
色像安定剤 (C p d - 18)	0. 04
溶媒 (S o 1 v - 5)	0. 09

【0338】

第二層 (混色防止層)	
ゼラチン	0. 60
混色防止剤 (C p d - 19)	0. 09
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 007
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 007
紫外線吸収剤 (U V - C)	0. 05
溶媒 (S o 1 v - 5)	0. 11

【0339】

第三層 (緑感性乳剤層)	
乳剤 (緑感性乳剤)	0. 14
ゼラチン	0. 73
マゼンタカブラー (E x M)	0. 15
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 05
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 02
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 008
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 03
色像安定剤 (C p d - 10)	0. 009
色像安定剤 (C p d - 11)	0. 0001
溶媒 (S o 1 v - 3)	0. 06
溶媒 (S o 1 v - 4)	0. 11
溶媒 (S o 1 v - 5)	0. 06

【0340】

第四層 (混色防止層)	
ゼラチン	0. 48
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 006
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 006
紫外線吸収剤 (U V - C)	0. 04
溶媒 (S o 1 v - 5)	0. 09

【0341】

第五層 (青感性乳剤層)	
乳剤 (表1参照)	0. 24
ゼラチン	1. 25
イエローカブラー (E x - Y)	0. 57
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 04
色像安定剤 (C p d - 3)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 02
溶媒 (S o 1 v - 1)	0. 21

【0342】

第六層 (紫外線吸収層)	
--------------	--

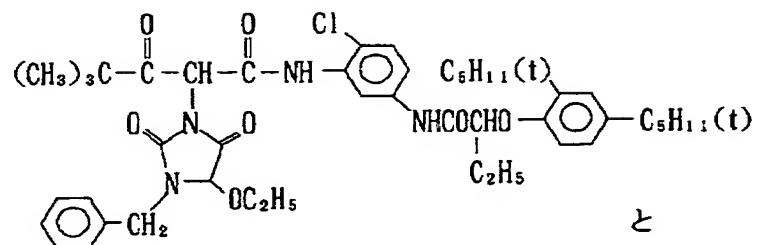
(93) 2002-23295 (P2002-2QHIA)

ゼラチン	0.32
紫外線吸収剤 (UV-C)	0.42
溶媒 (Solv-7)	0.08
第七層 (保護層)	
ゼラチン	0.70
ポリビニルアルコールのアクリル変成共重合体 (変成度17%)	0.04
流動パラフィン	0.01
界面活性剤 (Cpd-13)	0.01
ポリジメチルシロキサン	0.01
二酸化珪素	0.003

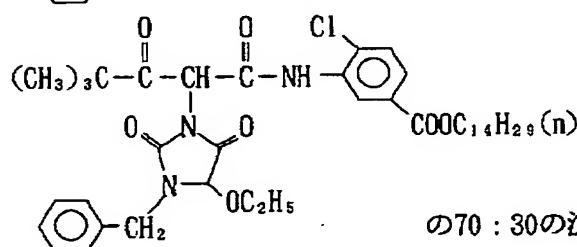
【0343】

【化92】

(ExY) イエローカラー

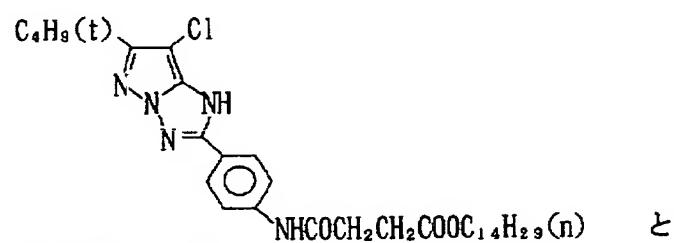


1

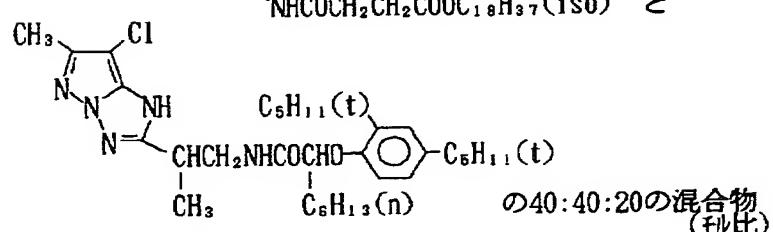
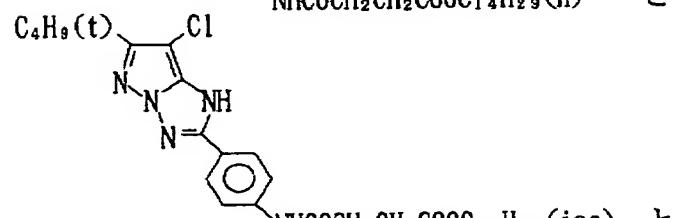


の70:30の混合物(モル比)

(ExM)マゼンタカプラー



٦



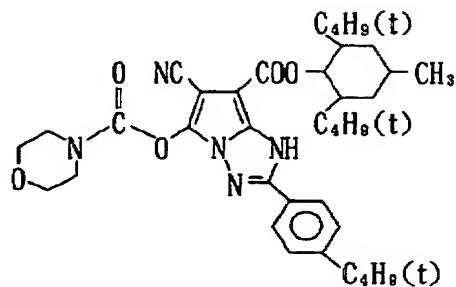
の40:40:20の混合物
(モル比)

[0344]

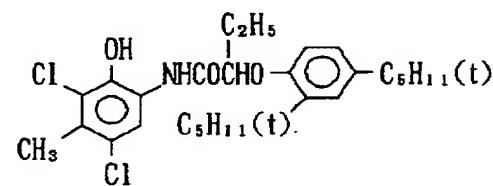
【化93】

(ExC-1) シアンカブラー

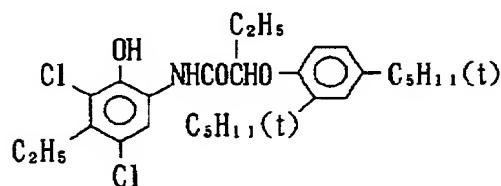
【0345】
【化94】



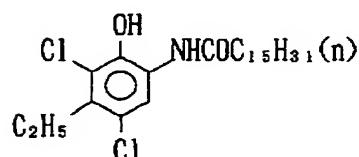
(ExC-2) シアンカブラー



と



と



の50:25:25混合物(モル比)

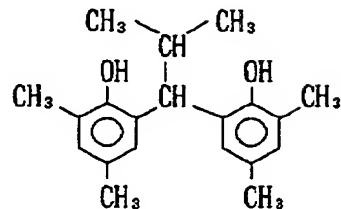
【0346】

【化95】

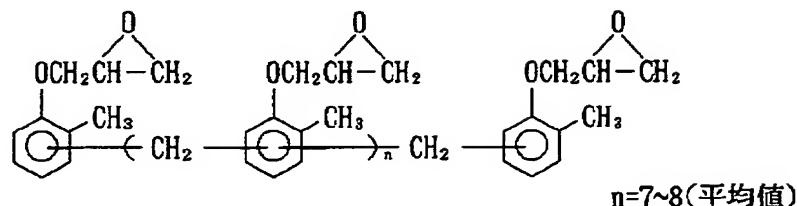
(Cpd-1) 色像安定剂



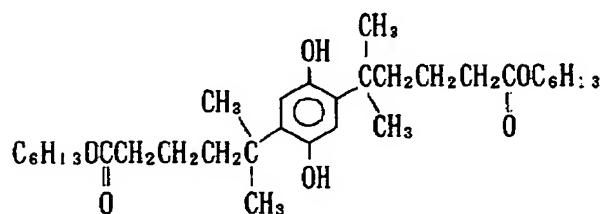
(Cpd-2) 色像安定剂



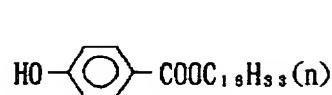
(Cpd-3) 色像安定剂



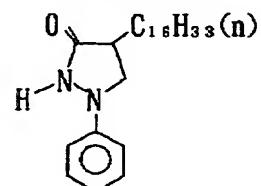
(Cpd-4) 混色防止剂



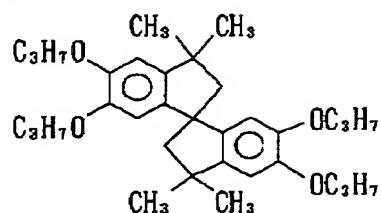
(Cpd-5)混色防止助剂



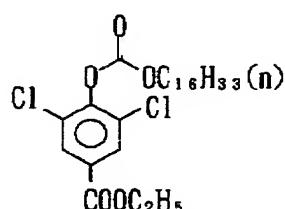
(Cpd-7)混色防止剤



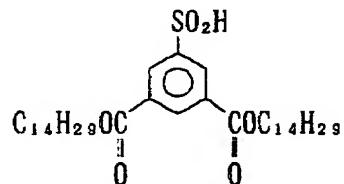
(Cpd-8)色像安定剂



(Cpd-9)色像安定剂

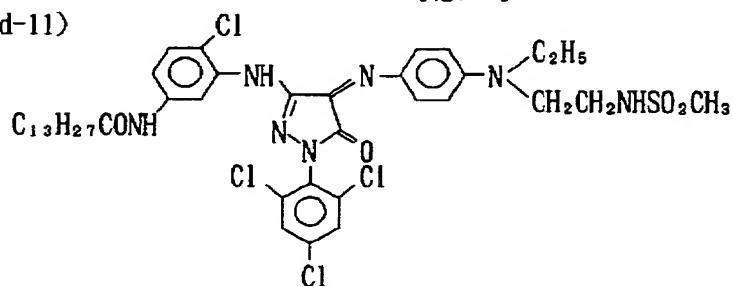


(Cpd-10) 色像安定剂



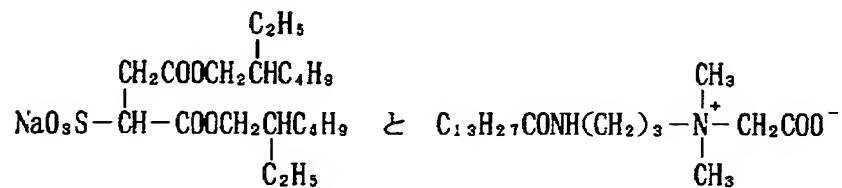
[0348]

(Cpd-11)



【化97】

(Cpd-13) 界面活性剂



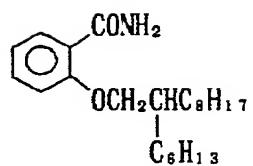
の7:3混合物(モル比)

[0349]

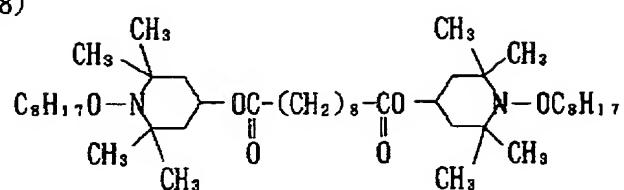
[化98]

(98) 2002-23295 (P2002-24KA)

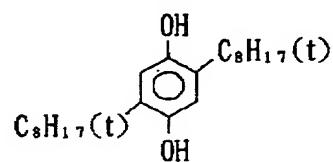
(Cpd-15)



(Cpd-18)



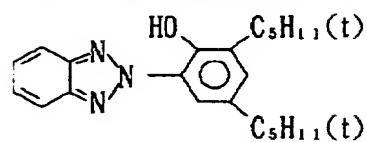
(Cpd-19) 混色防止剂



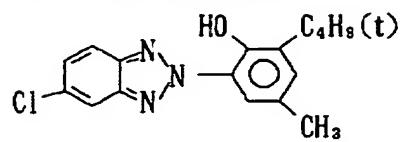
〔0350〕

【化99】

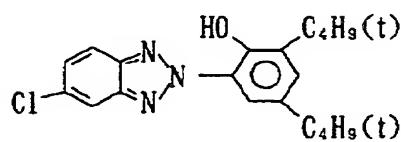
(UV-1) 紫外線吸収剤



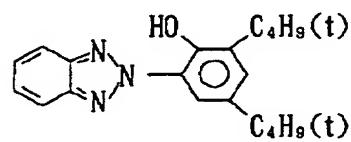
(UV-2) 紫外線吸収剤



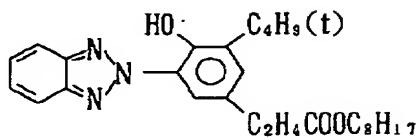
(UV-3) 紫外線吸収剤



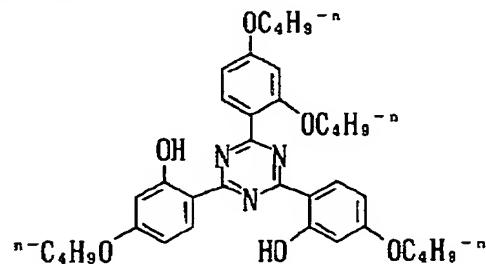
(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



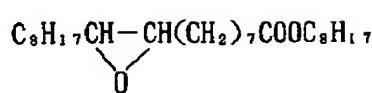
(UV-7) 紫外線吸収剤



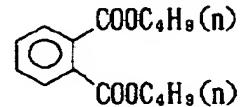
UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3の混合物(質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2の混合物(質量比)

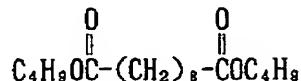
(Solv-1)



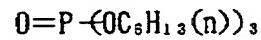
(Solv-2)



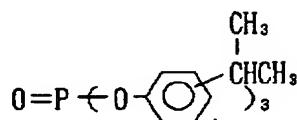
(Solv-3)



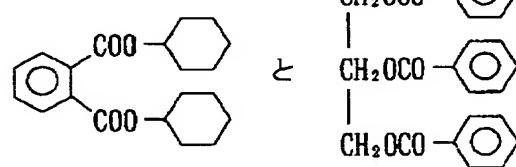
(Solv-4)



(Solv-5)

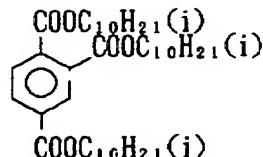


(Solv-6)

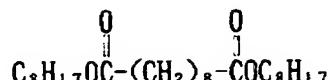


との1:1混合物(質量比)

(Solv-7)



(Solv-8)



【0352】以上のような層構成を持つ感光材料の青感性層に、表6の乳剤を用いて塗布試料301～304を得た。

【0353】(露光)下記露光装置を用い、B、G、R、3色のレーザー光で3色分解の階調を露光を与えた。その際、各試料に対して、最適な改良が得られるようにレーザー出力を補正した。

【0354】(露光装置)光源は、半導体レーザーGaAlAs(発振波長: 808.5nm)を励起光源としたYAG固体レーザー(発振波長: 946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザーGaAlAs(発振波長: 808.5nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー(発振波長: 1064nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り

出した532nmと、AlGaNP(発振波長: 680nm: 松下電産製タイプNo. LN9R20)とを用いた。3色各々のレーザー光はADMにて強度変調されポリゴンミラーにより走査方向に對して垂直方向に移動し、カラー印画紙上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。この走査露光は、600dpiであり、光ビーム径測定装置(1180GP/ビームスキャン社製(米国))を用いた光ビーム径測定では、B、G、Rとも6.5μmであった(主走査方向径/副走査方向径の差が1%以内の円形ビームであった)。

【0355】(現像処理: dry to dry 180秒)以上のようにして露光した試料を富士写真フィルムフィルム社製CP45X処理を行った。処理の終了し

た発色試料を富士写真フィルム社製TCD型濃度測定装置を用いて反射濃度を測定した。感度はカブリ濃度よりも1.0高い発色濃度を与えるのに必要な露光量の対数で表した。青感性層の感度を表7に示した。表7では塗布試料1から2に関しては塗布試料1の感度を0とした相対値で表されている。正の値は感度が高いことを表す。

【0356】(圧力性試験) 上記試料に対して、直径

表7

塗布試料	粒子	青感光		圧力かぶり	参考
		かぶり	感度		
301	A	0.04	0.00	0.185	比較
302	A	0.04	0.02	0.160	比較
303	A	0.03	0.08	0.090	本発明
304	A	0.03	0.05	0.105	本発明

【0358】表7の結果より、本発明に係る乳剤は高感度であり、さらに圧力かぶりが抑制されて安定性が向上した。

【0359】実施例11

多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例4の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第5層のE×S-1、2、3を増感色素(Sen-10)(5.0×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-31)(5.0×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えた試料401および試料402とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウエッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてシアン濃度測定を行なった。感度はかぶり濃度+0.2の相対値で表示した。その結果、比較試料401の感度100(基準)に対して、本発明の試料402は113と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0360】実施例12

特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、分光増感色素を増感色素(Sen-10)(8×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-31)(8×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えたことのみ異なる14面体状沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤(1)および(2)とした。また、特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、2回目のダブルジェット中の銀電位を+65mVから+115mVに変更したことと、分光増感色素を増感色素(Sen-12)(8×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-76)(8×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えたことのみ異なる立方体沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤(3)および(4)とした。多層カラー感光材料は特開平7-92601号の実施例4の試料401に従い同様に作製した。特開平7-92601号の実施例4の試料401の第9層の乳剤1を乳剤(1)もしくは乳剤(2)に変更した試料を試料411および試料412とした。同様に、同実施例の第9層の乳剤1を乳剤(3)もしくは乳

0.1mmの針に10g加重し、600mm/分の速度で移動させた(圧力処理)。露光することなく現像した試料の、圧力処理有無の部分の濃度差(圧力かぶりという)を10μmのアーチャー径を有するミクロ濃度計を用いて測定した。結果を表7に示す。

【0357】

【表7】

剤(4)に変更した試料を試料413および試料414とした。こうして得た試料の感度評価を行なった。特開平7-92601号の実施例4と同様に1/50秒の露光とカラー反転現像処理してマゼンタ濃度測定を行なった。感度は十分な露光を与えて得られる最低濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、比較試料411の感度を100とする相対値として示した。その結果、本発明の試料412の感度は129と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。さらに、同様に比較試料413の感度を100としたとき、本発明の試料414の感度は133と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0361】実施例13

特開平5-313297号の実施例1の乳剤1と同様に八面体臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤を調製して、これを乳剤(5)とした。カラー拡散転写写真フィルムは特開平5-313297号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平5-313297号の実施例1の試料101の第16層の乳剤-2と増感色素(3)を乳剤(5)と増感色素(Sen-12)(9×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-76)(9×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えて、試料421および試料422とした。こうして得た試料の感度を調べるために、特開平5-313297号の実施例1と同様の露光と処理工程と処理液を用いて処理し、転写濃度をカラー濃度計で測定した。感度は濃度1.0を与えるのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。比較の試料421の感度を100としたとき本発明の試料422の感度は123と高感度であり、また処理後の残色も少なかった。

【0362】実施例14

特開平4-142536号の実施例2の乳剤Fとは、赤感性増感色素(S-1)を硫黄増感前に添加しないこと、トリエチルチオ尿素の硫黄増感に加えて、塩化金酸も併用して最適に金硫黄増感したこと、金硫黄増感後、増感色素(Sen-10)(2×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-31)(2×10^{-4} mol/Agmol)を添加したことのみ異なる塩臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤(6)および(7)と

した。多層カラー印刷紙は特開平6-347944号の実施例1の試料20に従い同様に作製した。特開平6-347944号の実施例1の試料20における第5層の乳剤を乳剤(6)もしくは乳剤(7)に変更した試料を試料431および試料432とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/10秒露光を与え、特開平6-347944号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理を行なった。その結果、比較試料431の感度を100としたとき本発明の試料432の感度は136と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0363】実施例15

特開平8-122954号の実施例1の乳剤Aと同様に平板状塩化銀乳剤を調製して、同実施例の化学増感(B)とは、増感色素-1、2を増感色素(Sen-10) (2×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-31) (2×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えたことのみ異なる化学増感を行い、これを乳剤(8)および乳剤(9)とした。塗布試料は特開平8-122954号の実施例1の乳剤を乳剤(8)もしくは乳剤(9)に置き換え、同実施例と同様に支持体上に乳剤層と表面保護層とを組合せて同時に押し出し法により両面に塗布し、これを試料441および試料442とした。片面当たりの塗布銀量は1.75 g/m²とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士写真フィルム(株)社製のXレイオルソスクリーンHGMを使用して両側から0.05秒の露光を与え、特開平8-122954号の実施例1と同様に自動現像機と処理液を用いて処理した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し試料441の感度を100として他を相対値で表した。その結果、本発明の試料442の感度は120と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。露光時に使用したXレイオルソスクリーンHGMのかわりにHR-4もしくはHGHで露光しても同様の効果が得られた。

【0364】実施例16

特開平8-227117号の実施例2の乳剤Dとは、増感色素-2および3を添加しないことのみ異なる平板状塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤(10)とした。塗布試料は特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤(10)と増感色素(Sen-12) (5×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-76) (5×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えて、試料451および試料452とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと青色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フィルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり-0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料451の感度を1

00とした。本発明の試料452の感度は124と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0365】実施例17

塗布試料は特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fの増感色素-1を増感色素(Sen-12) (5×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-76) (5×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えて、試料461および試料462とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フィルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料461の感度を100とした。本発明の試料462の感度は129と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0366】実施例18

欧州特許第0699950号の乳剤CCと同様に平板粒子乳剤を調製し、化学増感する際に、色素1および色素8の替わりに増感色素(Sen-12)を 5×10^{-4} mol/Agmol添加して化学増感した後、(Sen-12)を 3×10^{-4} mol/Agmol添加し、さらにその後、(Sen-12)を 3×10^{-4} mol/Agmol添加した乳剤を乳剤(11)、(S-76)を同様に添加した乳剤を乳剤(12)とした。塗布試料は欧州特許第0699950号の実施例の塗布試料と同様に作成し、乳剤(11)および乳剤(12)を用いた試料を各々試料471および試料472とした。露光および現像も該特許と同様に行い、写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表わし、試料471の感度を100とした相対値で表わした。本発明の試料472の感度は136と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0367】実施例19

(試料501の作製)実施例8の試料101と同じものを作製し試料501とした。

【0368】(試料500、502～516の作製)試料501において用いられる乳剤の増感色素Sen-2またはSen-7を表8および表9のように当モルで置き換えることで試料502～516、また両者の色素を抜くことで色素ブランク試料500を作製した。このように得られた試料片を1/100秒の露光時間、20CMSの露光量でグレーウェッジを通して白色露光した後、実施例8におけると同じ処理液を用いて実施例8におけると同じ処理工程により処理し、センシトメーターを行った。さらに処理後の試料片のステインのイエロー濃度およびマゼンタ濃度から色素ブランク試料500のイエローステインおよびマゼンタステインの濃度を差し引き、残色を評価した。ステイン濃度はX-RITE社製濃度測定器、ステータスAで測定した。

【0369】下記の表8および表9にセンシトメーター

および残色の評価結果を示す。BL相対感度およびRL相対感度は最低濃度から濃度1.0大なる相対露光量を基に比較した。

【0370】

【表8】

表8

試料No.	乳剤L～Pの増感色素 Sen-7の置き換え	青感層相対感度	イエローステイン 濃度
500 (プランク)	無添加	—	0 (基準)
501 (比較例)	Sen-7	100 (基準)	0.073
502 (比較例)	比較色素Sen-12	92	0.055
503 (比較例)	比較色素Sen-13	109	0.088
504 (本発明)	S-139	113	0.022
505 (本発明)	S-145	126	0.032
506 (本発明)	S-148	124	0.035
507 (本発明)	S-154	122	0.017
508 (本発明)	S-156	134	0.044
509 (本発明)	S-157	130	0.033
510 (本発明)	S-158	125	0.036

【0371】

【表9】

表9

試料No.	乳剤C～Eの増感色素 Sen-2の置き換え	赤感層相対感度	シアンステイン 濃度
500 (プランク)	無添加	—	0 (基準)
501 (比較例)	Sen-2	100 (基準)	0.085
511 (比較例)	比較色素Sen-10	92	0.067
512 (比較例)	比較色素Sen-11	83	0.044
513 (本発明)	S-150	118	0.025
514 (本発明)	S-151	128	0.038
515 (本発明)	S-152	125	0.026
516 (本発明)	S-155	130	0.032

【0372】表8および表9の結果から明らかなように、本発明の化合物および乳剤を用いることで、残色が少なく、感度の高い感材が得られ、とりわけ一般式(VI I)または一般式(VIII)のメチル色素を用いた場合に優れた効果を与えることがわかる。このように本発明の構成を用いることで、初めて高感度と良好な残色が両立できることは明らかである。

【0373】実施例20

(ハロゲン化銀乳剤調整に用いたゼラチンとその製法)
以下の乳剤調整で保護コロイド分散媒として用いたゼラチン-1～3は、以下の属性を持つゼラチンである。

ゼラチン-1：牛骨を原料とする、通常のアルカリ処理オセインゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基の化学修飾なし。

ゼラチン-2：ゼラチン-1の水溶液に、50°C、pH 9.0の条件下で無水コハク酸を加えて化学反応させた後、残留するコハク酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基が化学修飾された数の割合98%。

ゼラチン-3：ゼラチン-1に酵素を作用させて低分子量化し、質量平均分子量を15000にした後、酵素を

失活させて乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基の化学修飾なし。上記のゼラチン-1～3は、全て脱イオン処理をした後、5%水溶液の35°CにおけるpHが6.0になるように調整を行った。

【0374】(乳剤EM-1～15の調製) KBrを0.9g、前記のゼラチン-3を1.2g含む水溶液100mlを35°Cに保ち、攪拌した(1st液調製)。Ag-1水溶液(100ml中にAgNO₃を4.9g含有する)45mlと、X-1水溶液(100ml中にKBr 2.9g含有する)71ml、およびG-1水溶液(100ml中に前記ゼラチン-3を7.2g含有する)12.5mlをトリプルジェット法で、一定の流量で52秒間にわたり添加した(添加1)。その後、KBr 2.7gを添加し、温度を75°Cに昇温して熟成した。熟成終了直前に、G-2水溶液(100ml中にゼラチン-1を15.0g含有する)280mlおよびベンゼンチオスルホン酸ナトリウム0.025gを1分間ずつ間隔をあけて順次添加した。

【0375】次に、Ag-2水溶液(100ml中にAgNO₃を32.0g含有する)112mlと、X-2水溶液(100ml中にKBrを26.0g含有する)

をダブルジェット法で9分間にわたり添加した。この時、A g-2水溶液の添加は最終流量が初期流量の3.4倍になるように流量加速を行い、X-2水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液pAgが7.8を保つように行った（添加2）。次いで、A g-2水溶液261m1と、X-3水溶液（100m1中にKBrを22.6g、KIを1.07g含有する）をダブルジェット法で12分間にわたり添加した。この時、A g-2水溶液の添加は最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速を行い、X-3水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液pAgが7.8を保つように行った（添加3）。さらに、A g-2水溶液160m1と、X-2水溶液をダブルジェット法で12分間にわたり添加した。この時、A g-2水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液pAgが7.8を保つように行つた（添加4）。その後、G-3水溶液（100m1中に前記のゼラチン-1を12.0g含有する）150m1を添加してから、温度を60°Cに降温した。次いでKBr11.0gを添加し、反応容器内のバルク乳剤溶液pAgを9.14にしてから、球相当径の平均が9.5nmのヨウ化銀微粒子の添加（添加5）を開始し、その10秒後にA g-2水溶液とX-2水溶液のダブルジェット法による添加（添加6）を開始した。前記添加5は、硝酸銀換算で11.3gのヨウ化銀微粒子を一定の流量で3.2分間にわたり添加することを行つた。添加6については、A g-2水溶液107m1を一定の流量で9.3分間にわたり添加し、同時にX-2水溶液の添加をバルク乳剤溶液のpAgが9.14を保つように行つた。

【0376】球相当径の平均が9.5nmのヨウ化銀微粒子は、特開平10-239787号の図1に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が0.7m1のものを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が

0.4秒になるようにした。

【0377】前記の添加5および添加6により、ヨウ化銀含量30モル%のヨウ化銀相と銀相が形成されたことがEPMMA法で確認された。前記ヨウ化銀相の銀量は前記ヨウ化銀相の銀量の1/4倍程度と見積もられた。次いで、添加6の終了後から2分後に、A g-2水溶液207m1と、X-2水溶液をダブルジェット法で1う分間にわたり添加した。この時、A g-2水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液pAgが7.4を保つように行つた（添加7）。添加7の終了直後に、KBr11.5gを添加し、次いで通常のフロキュレーション法により脱塩を行い、次いで攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン-1を添加し、50°CでpH5.8、pAg8.8になるように調整した。

【0378】得られた乳剤は、球相当径の平均値0.75μm、主平面の円相当径の平均値1.16μm、粒子厚みの平均値0.21μm、アスペクト比の平均値5.5、AgI含有量の平均値5.0モル%の平行な主平面が（111）面であるハロゲン化銀平板粒子より成っていた。全投影面積の70%以上はアスペクト比5以上で粒子厚みが0.25μm以下の平板粒子であった。

【0379】統いて、下記化合物PRZ-1および表10に記載の増感色素を添加し、次いでチオシアニ酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレノ尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、下記の水溶性メルカプト化合物MER-1およびMER-2を97:3の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり 4.0×10^{-4} モル添加して化学増感を終了させることにより乳剤EM-1～EM-15を調製した。乳剤EM-1では、前記PRZ-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 3.00×10^{-5} モルで、前記増感色素の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 5.90×10^{-4} モルであった。

【0380】

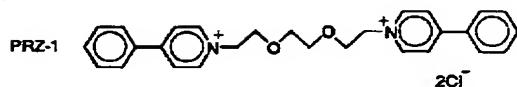
【表10】

表10

試料	乳剤	増感色素	濃度	かぶり	圧力かぶり	備考
601	EM-1	Sen-20	100 (基準)	0.05	0.32	比較
602	EM-2	Sen-21	128	0.07	0.39	比較
603	EM-3	S-120	145	0.02	0.24	本発明
604	EM-4	S-121	140	0.03	0.26	本発明
605	EM-5	S-128	133	0.04	0.29	本発明
606	EM-6	S-139	146	0.03	0.22	本発明
607	EM-7	S-140	125	0.02	0.15	本発明
608	EM-8	S-154	128	0.02	0.20	本発明
609	EM-9	S-157	130	0.04	0.30	本発明
610	EM-10	Sen-22	100 (基準)	0.08	0.40	比較
611	EM-11	S-105	125	0.03	0.28	本発明
612	EM-12	S-107	145	0.04	0.31	本発明
613	EM-13	S-113	122	0.05	0.32	本発明
614	EM-14	S-115	141	0.04	0.26	本発明
615	EM-15	S-116	130	0.05	0.28	本発明

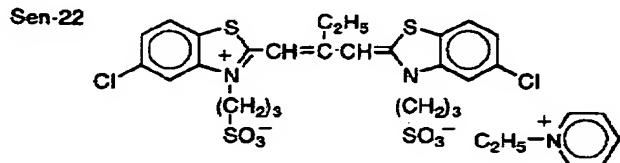
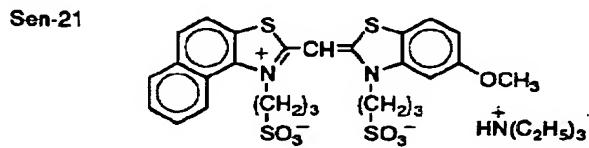
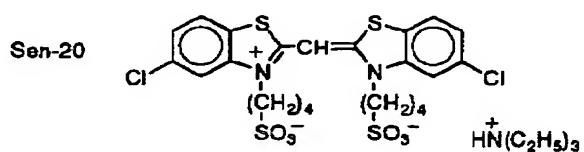
【0381】

【化101】



【0382】

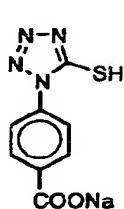
【化102】



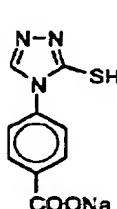
【0383】

【化103】

MER-1



MER-2



【0384】 (試料601~615の作成と評価) 下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体上に下記表11に示すような塗布条件で前記の乳剤EM-1~EM-15の塗布を行った。

【0385】

【表11】

表11 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層	
・各種の乳剤	銀 1.63×10^{-3} モル/ m^2
・カブラー	2.26 $\times 10^{-3}$ モル/ m^2
・トリクロレジルホスフェート	1.32 g/ m^2
・ゼラチン	3.24 g/ m^2
(2) 保護層	
・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩	0.08 g/ m^2
・ゼラチン	1.80 g/ m^2

【0386】これらの試料を40°C、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理をした。その後、試料601～609については富士写真フィルム(株)社製ゼラチンフィルターSC-40(カットオフ波長が400nmである長波長光透過フィルター)と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、後述の現像処理を行った試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。試料610～615については富士写真フィルム(株)社製ゼラチンフィルターSC-5

0(カットオフ波長が500nmである長波長光透過フィルター)と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、後述の現像処理を行った試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。富士写真フィルム(株)社製ネガプロセッサーFP-350を用い、以下に記載の方法で(液の累積補充量がそのタンクの容量の3倍になるまで)処理した。

【0387】

(処理方法)

工程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	2分45秒	38°C	45ml
漂白	6分30秒	38°C	20ml
漂白定着	3分15秒	38°C	30ml
水洗(1)	40秒	35°C	(2)から(1)への 向流配管方式
水洗(2)	1分00秒	35°C	30ml
安定	40秒	38°C	20ml
乾燥	1分15秒	55°C	

補充量は35mm巾1m長さ当たり(24Ex. 1本相当)

次に、処理液の組成を記す。

【0388】

(発色現像液)	タンク液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) ミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.10

【0389】

(漂白液)	タンク液、補充液共通 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005モル
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
アンモニア水 (27%)	15.0ml
水を加えて	1.0リットル
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3

【0390】

(漂白定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/L)	240.0ml	400.0ml
アンモニア水 (27%)	6.0ml	—
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3

【0391】(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウムおよびマグネ

(安定液)	タンク液、補充液共通 (g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル	
エーテル(平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ビペラジン	0.75
水を加えて	1.0リットル
pH	8.5

【0393】塗布した乳剤の属性と写真性能の評価を行った結果を、表10に示す。感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。(試料601および試料610の感度を100とした。)未露光部の濃度は「かぶり」として表示してあるが、主に残存色素によるイエロー-マゼンタのステインである。また上記の試料601~615に対して、直径0.1mmの針に10g加重し、600mm/分の速度で移動させた(圧力処理)。露光することなく現像した試料の、圧力処理有無の部分の濃度差(圧力かぶりという)を10μmのアーチャー径を有するミクロ濃度計を用いて測定した。結果を表10に示す。

【0394】表10の結果より、本発明に係る乳剤は高感度、低残色であり、さらに圧力かぶりが抑制されて安定性が向上した。

シウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム0.15g/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0392】

シウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム0.15g/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0395】実施例21
多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例5の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第5層のE x S-1、2、3を増感色素(Sen-10) (5.0×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-152) (5.0×10^{-4} mol/Agmol)に置き換え試料701および試料702とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてシアン濃度測定を行なった。感度はかぶり濃度+0.2の相対値で表示した。その結果、比較試料7C1の感度100(基準)に対して、本発明の試料702は112と高感度であった。また、処理後の残色も

少なかった。

【0396】実施例22

特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、分光増感色素を増感色素(Sen-10) (8×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-152) (8×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えたことのみ異なる14面体状沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤(21)および(22)とした。また、特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、2回目のダブルジェット中の銀電位を+65mVから+115mVに変更したことと、分光増感色素を増感色素(Sen-12) (8×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-139) (8×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えたことのみ異なる立方体沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤(23)および(24)とした。多層カラー感光材料は特開平7-92601号の実施例4の試料401に従い同様に作製した。特開平7-92601号の実施例4の試料401の第9層の乳剤1を乳剤(21)もしくは乳剤(22)に変更した試料を試料711および試料712とした。同様に、同実施例の第9層の乳剤1を乳剤(23)もしくは乳剤(24)に変更した試料を試料713および試料714とした。こうして得た試料の感度評価を行なった。特開平7-92601号の実施例4と同様に1/50秒の露光とカラー反転現像処理してマゼンタ濃度測定を行なった。感度は十分な露光を与えて得られる最低濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、比較試料711の感度を100とする相対値として示した。その結果、本発明の試料712の感度は130と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。さらに、同様に比較試料713の感度を100としたとき、本発明の試料714の感度は133と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0397】実施例23

特開平5-313297号の実施例1の乳剤1および乳剤5と同様に八面体沃臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤および六角平板状沃臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤を調製して、これを乳剤(25)および乳剤(26)とした。カラー拡散転写写真フィルムは特開平5-313297号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平5-313297号の実施例1の試料101の第16層の乳剤-2と増感色素(3)を乳剤(25)と増感色素(Sen-12) (9×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-139) (9×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えて、試料721および試料722とした。同様に同実施例の試料101の第11層の乳剤-2と増感色素(2)を乳剤(26)と増感色素(Sen-10) (9×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-152) (9×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えて、試料723および試料724とした。こうして得た試料の感度を調べるために、特開平5-313297号の実施例1と同様の露光と処理工程と処理液を用いて処理し、転写濃度をカラー濃度計で測定した。感度は濃度1.0を与えるのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。比較の試料721の感度を100とした

とき本発明の試料722の感度は123と高感度であり、また処理後の残色も少なかった。また比較の試料723の感度を100としたとき本発明の試料724の感度は113と高感度であり、また処理後の残色も少なかった。

【0398】実施例24

特開平4-142536号の実施例2の乳剤Fとは、赤感性増感色素(S-1)を硫黄増感前に添加しないこと、トリエチルチオ尿素の硫黄増感に加えて、塩化金酸も併用して最適に金硫黄増感したこと、金硫黄増感後、増感色素(Sen-10) (2×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-152) (2×10^{-4} mol/Agmol)を添加したことのみ異なる塩臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤(27)および(28)とした。多層カラー印刷紙は特開平6-347944号の実施例1の試料20に従い同様に作製した。特開平6-347944号の実施例1の試料20における第5層の乳剤を乳剤(27)もしくは乳剤(28)に変更した試料を試料731および試料732とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/10秒露光を与え、特開平6-347944号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理を行なった。その結果、比較試料731の感度を100としたとき本発明の試料732の感度は139と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0399】実施例25

特開平8-122954号の実施例1の乳剤Aと同様に平板状塩化銀乳剤を調製して、同実施例の化学増感(B)とは、増感色素-1、2を増感色素(Sen-10) (2×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-152) (2×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えたことのみ異なる化学増感を行い、これを乳剤(29)および乳剤(30)とした。塗布試料は特開平8-122954号の実施例1の乳剤を乳剤(29)もしくは乳剤(30)に置き換え、同実施例と同様に支持体上に乳剤層と表面保護層とを組合せて同時押し出し法により両面に塗布し、これを試料741および試料742とした。片面当たりの塗布銀量は1.75g/m²とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士写真フィルム(株)社製のXレイオルソクリーンHGMを使用して両側から0.05秒の露光を与え、特開平8-122954号の実施例1と同様に自動現像機と処理液を用いて処理した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し試料741の感度を100として他を相対値で表した。その結果、本発明の試料742の感度は122と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。露光時に使用したXレイオルソクリーンHGMのかわりにHR-4もしくはHGHで露光しても同様の効果が得られた。

【0400】実施例26

特開平8-227117号の実施例2の乳剤Dとは、増感色素-

2および3を添加しないことのみ異なる平板状塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤(31)とした。塗布試料は特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤(31)と増感色素(Sen-12) (5×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-139) (5×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えて、試料751および試料752とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと青色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フィルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料751の感度を100とした。本発明の試料752の感度は126と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0401】実施例27

塗布試料は特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特開平8-227117号の実施例3の塗布試料Fの増感色素-1を増感色素(Sen-12) (5×10^{-4} mol/Agmol)もしくは増感色素(S-139) (5×10^{-4} mol/Agmol)に置き換えて、試料761および試料762とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/100秒露

光を与え、富士写真フィルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料761の感度を100とした。本発明の試料762の感度は125と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0402】実施例28

欧州特許第0699950号の乳剤CCと同様に平板粒子乳剤を調製し、化学増感する際に、色素1および色素8の替わりに増感色素(Sen-12)を 5×10^{-4} mol/Agmol添加して化学増感した後、(Sen-12)を 3×10^{-4} mol/Agmol添加し、さらにその後、(Sen-12)を 3×10^{-4} mol/Agmol添加した乳剤を乳剤(32)、(S-139)を同様に添加した乳剤を乳剤(33)とした。塗布試料は欧州特許第C699950号の実施例の塗布試料と同様に作成し、乳剤(32)および乳剤(33)を用いた試料を各々試料771、試料772とした。露光および現像も該特許と同様を行い、写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表わし、試料771の感度を100とした相対値で表わした。本発明の試料772の感度は135と高感度であった。また、処理後の残色も少なかった。

【0403】

【発明の効果】本発明の構成により、高感度と良好な残色、圧力性改良の効果が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 大関 勝久
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 花木 直幸
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
Fターム(参考) 2H023 CA07